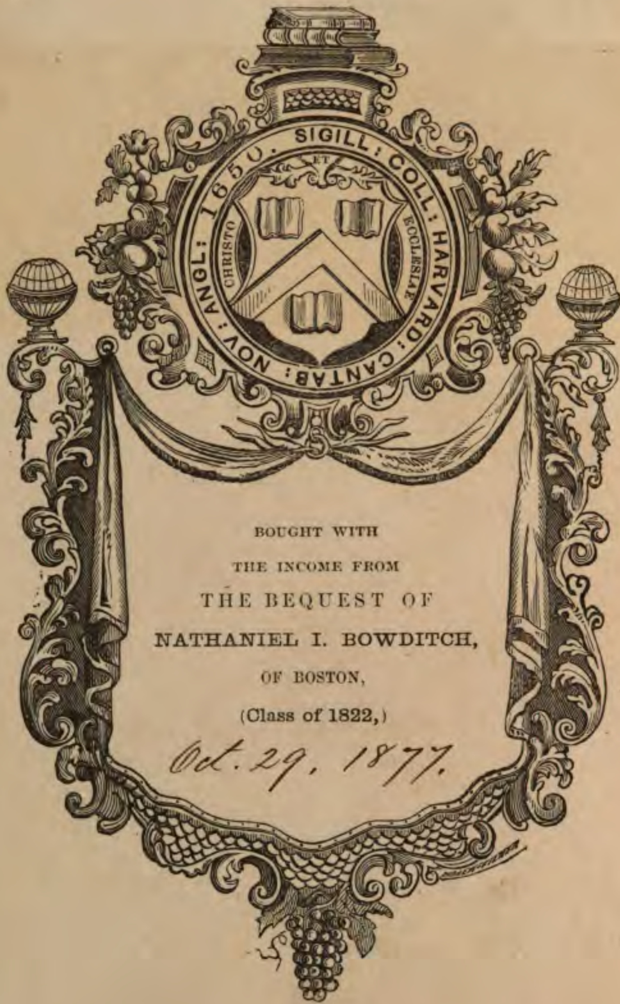

SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO
ET
ECCLESIAE

Jahresbericht

über die

Fortschritte auf dem Gebiete

der

REINEN CHEMIE

bearbeitet im Verein

mit

Dr. **Rich. Anschütz**, Dr. **M. Conrad**, Dr. **F. Herrmann**,
Bonn. Würzburg. Heidelberg.
Dr. **Karl Heumann**, Dr. **L. Medicus**, Prof. Dr. **Ira Remsen**
Darmstadt. Würzburg. Baltimore.

und herausgegeben

von

Dr. **Wilh. Staedel**,
Professor der Chemie an der Universität Tübingen.

Vierter Jahrgang.
Bericht für 1876.

Tübingen, 1877.
Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Ausgegeben im August 1877.

Druck von H. Laupp in Tübingen.

Für den vorliegenden Bericht haben bearbeitet:

Unorganische Chemie: Dr. Karl Heumann.

Organische Chemie: Dr. F. Herrmann (Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe), Dr. M. Conrad (Säuren, Aldehyde und Ketone der Fettreihe), Dr. L. Medicus (Amine, Phosphine, Amide, Amidosäuren, Cyanverbindungen, Kohlensäureamide, Harnsäuregruppe, Pflanzenstoffe und Thierstoffe); Dr. R. Anschütz (aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole), Prof. Dr. Th. Zincke (Ortsbestimmung der substituirenden Gruppen in den Benzolderivaten), Prof. Dr. W. Städel (den Rest der org. Chemie).

Theoretische und physikalische Chemie: Dr. Ludwig Dorn (Assistent am chem. Laboratorium in Tübingen) hatte die Bearbeitung dieses Theiles zugesagt und begonnen. Die Ablieferung des druckfertigen Manuscriptes war auf einen bestimmten Tag im Juli dieses Jahres sicher zugesagt, fand aber nicht statt. Statt dessen erhielt die Redation des Jahresberichtes die Auszüge aus etwa dem vierten Theil sämmtlicher Abhandlungen. An eine Fertigstellung des Manuscriptes war unter diesen Umständen nicht zu denken, wenn nicht der sonst fertige Bericht um mehrere Wochen zurückgehalten werden wollte. So entschloss man sich zu einem Abdruck der fertig vorliegenden Auszüge, bezüglich der übrigen Abhandlungen auf Anführung ihrer Titel sich beschränkend. Im nächsten Jahrgange sollen jedoch, soweit nöthig, die noch fehlenden Abhandlungen ihre Berücksichtigung finden.

Prof. Dr. Ira Remsen sandte die Auszüge aus amerikanischen Zeitschriften.

Tübingen, August 1876.

Inhaltsverzeichniss.

Unorganische Chemie.

Allgemeines.

Metalloïde.

Metalle.

Alkalimetalle.

Alkali-Erdmetalle.

Erdmetalle.

Schwermetalle.

Organische Chemie.

Allgemeines.

Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

Verzeichniss der im Jahresbericht für reine Chemie (IV. Jahrgang) berücksichtigten Zeitschriften.

		Abkürzungen in den Citaten.
1)	The American Chemist edited by Chas. F. and W. H. Chandler. — New York, Bd. 7 und 8	Americ. Ch.
2)	Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von Fr. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer und J. Volhard. — Leipzig und Heidelberg. Bd. 180. 181. 182. 183. 184 (Heft 1. 2) . . .	Ann. Ch.
3)	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Bousingault, Regnault, Wurtz, Bertin. — Paris, Serie [5] Bd. 6 (Heft 4); Bd. 7. 8. 9	Ann. chim. phys.
4)	Archiv der Pharmacie von E. Reichardt. — Halle a. S. Serie [3], Bd. 8 u. 9	Arch. Pharm.
5)	Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. — Genève. Bd. 55. 56. 57	Arch. sc. ph. nat.
6)	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. — Berlin. Bd. 9	Berl. Ber.
7)	Bulletins de l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux arts de Belgique. — Serie [2] Bd. 40 (Heft 6) Bd. 41 und 42	Bull. Acad. Belg.
8)	Bulletin de la société chimique de Paris. — Paris. Bd. 25 und 26	Bull. soc. chim.
9)	Chemisches Centralblatt von R. Arendt. — Leipzig. Jahrgang 1876	C.Bl.
10)	Chemical News, edited by W. Crookes. — London. Bd. 33 und 34	Ch. News.
11)	The Journal of the Chemical Society of London. — Serie [2] Bd. 13 Oct. Nov. Dec. (1875) Supplheft und 1876 Bd. 1 u. 2 (Heft Juli, Aug., Sept., Oct., Nov.)	Ch. Soc. J.
12)	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. — Paris. Bd. 82 und 83	Compt. rend.
13)	Polytechnisches Journal von E. M. Dingler. — Augsburg. Bd. 219. 220. 221. 222.	Dingl. pol. J.
14)	Gazzetta chimica italiana. — Palermo. Bd. 5 (Heft 9. 10); Bd. 6	Gaz. ch. it.
15)	Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medicinisch naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig. Bd. 10 und Suppl. I und II	Jen. Zeitschr.
16)	Journal für practische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig. Bd. 13 und 14	J. pr. Ch.

17) Le moniteur scientifique, Journal des sciences pures et appliquées, par le Dr. Quesneville. — Paris. Serie [3] Bd. 6 . . . . Monit. scient.
18) Sitzungsberichte der Kgl. Academie zu München. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Jahrgang 1875 (Heft 3), Jahrgang 1876 (Heft 1 und 2) . . . . . . Münch. Ber.
19) Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, herausgegeben von G. Leonhard und H. R. Geinitz. — Stuttgart. Jahrgang 1876 . . . . N. J. Min.
20) Neues Repertorium der Pharmacie von L. A. Buchner. München. Bd. 25 . . . . N. Rep. Ph.
21) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland, redigirt von Ed. Rennard. — St. Petersburg. Bd. 15 . . . . . Pharm. Z. Russl.
22) The London, Edinburgh & Dublin Philosophical Magazine & Journal of Science; conducted by R. Kane und W. Francis. — London. Serie [5] Bd. 1 und Suppl.; Bd. 2 (Juli, Sept., Oct., Nov., Dec. u. Supplheft) . . . . Phil. Mag.
23) Annalen der Physik und Chemie; von J. C. Poggendorf. — Leipzig. Bd. 157. 158. 159. Ergänzungsbd. 7 (Heft 4) 8 (Heft 1) . . . . Pogg. Ann.
24) Proceedings of the Royal Society of London. — London. Bd. 24 u. Bd. 25 (Nr. 171 bis 175) . . . . R. Soc. Proc.
25) American Journal of Sciences and Arts; conducted by B. Sillimann u. J. D. Dana. — Neu Haven. Bd. 11. 12. Sill. amer. J.
26) Tageblatt der Naturforscherversammlung zu Hamburg 1876 Tagbl.
27) Anzeiger der kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu Wien. Jahrgang 1876 . . . . Wien. Anz.
28) Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Akademie der Wissenschaften zu Wien. Abth. I. Bd. 72 (Oct. — Dec.) 73. 74 (Juni, Juli), Abth. II und Abth. III ebenso . . . . Wien. Ber.
29) Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden. Bd. 15 . . . . Z. anal. Ch.

Unorganische Chemie.

Allgemeines.

Kältemischung. Als sehr kräftige Kältemischung empfiehlt G. Witz [1]) gleiche Theile Schnee und käufliche Salzsäure zu vermischen, statt nach Pierre und Puchot [2]) 2 Theile Schnee auf 1 Theil Säure. Als die Salzsäure zuvor auf etwa — 18° abgekühlt worden war, gelang es leicht, Quecksilber zum Gefrieren zu bringen.

Aetzfiguren an Krystallen. L. Sohncke [3]) hatte die von F. Exner angewandte Methode der Anätzung von Krystallen für nicht geeignet zur Erzeugung von Aetzfiguren erklärt. Exner [4]) erwiderte hierauf, dass Diess auch gar nicht Zweck seiner Untersuchung gewesen wäre, sondern dass diese ihre Aufgabe vollkommen gelöst hätte, nämlich zu constatiren, wie die Löslichkeit nach verschiedenen Richtungen nicht auf gleiche Ursachen mit der Härte (Spaltbarkeit etc.) zurückzuführen sei. Von einer Anwendung seiner Verfahrungsweise zur Erforschung der Aetzfiguren könne gar nicht die Rede sein.

Titration sauer reagirender Salze. Nach C. Willgerodt [5]) lassen sich solche sauer reagirende normale Salze, welche also keinen durch Metall substituirbaren Wasserstoff mehr enthalten, durch ein Alkali titriren. Geprüft sind einige Salze des Aluminiums, ferner Chromalaun und das sauer reagirende Zinnsalz $SnCl^2 + 2H^2O$. Die Lösung wird mit Lakmus schwach roth gefärbt und die Normalalkalilauge aus einer Bürette zugefügt. Die entstehenden Niederschläge stören die Endreaction (Verschwinden des röthlichen Farbentones) nicht. Die Genauigkeit ist für technische Zwecke ausreichend.

Wirkung von Salzlösungen auf Metalle. A. Wagner [6]) hat seine Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Lösungen auf Eisen [7]) nun auch auf Kupfer, Zink, Blei, Zinn,

1) Compt. rend. **82**, 329.
2) Compt. rend. **82**, 45.
3) Pogg. Ann. **157**, 329. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 39.
4) Pogg. Ann. **158**, 319.
5) Dingl. pol. J. **220**, 49.
6) Dingl. pol. J. **221**, 259.
7) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 75.

Britanniametall, Messing und Neusilber ausgedehnt. Geprüft wurde der Einfluss von destillirtem Wasser, von den Lösungen der Chloralkalien, des Salmiaks, des Chlorammoniums; schwefelsauren und salpetersauren Kaliums, kohlensauren Natriums, Aetznatrons und des Kalkwassers. Die Metalle wurden in die Lösungen völlig eingetaucht und entweder von Zeit zu Zeit kohlensäurefreie Luft oder ein Gemenge von Luft und Kohlensäure hindurchgeleitet. Die Metalle sind als gleichgrosse und gleichdicke Blechstreifen verwendet und vor wie nach dem Versuch gewogen worden. Vf. stellte die Resultate in einer Tabelle zusammen.

Electrolytische Bestimmung von Metallen. Zur Bestimmung des Kupfers und anderer Metalle auf electrolytischem Weg hat Fr. Wrightson [1]) Versuche mitgetheilt, welche sich auf reine Kupferlösung beziehen, ferner auch auf Kupfer und Antimon, Kupfer und Nickel, auf Cadmium, Zink, Kobalt, Nickel und Kobalt, sowie auf Kupfer- und Nickelbestimmung in einem Hüttenproducte und auch auf den Einfluss, welchen anwesendes Eisen auf die Bestimmung des Nickels übt.

Erd-Farben aus Pompeji. Die gelben Farben bestehen aus Ockerarten (mit Gyps oder Thon), die rothen sind gebrannte, eisenhaltige Thone. In den grünen Farbstoffen ist eine Eisen- oder Kupferverbindung mit Thon gemengt. Ein hellrothes Farbmaterial erwies sich als mit einem organischen, wohl thierischen Farbstoff gefärbter Thon. (P. Palmieri [2]).

Versuche. Ueber die vom Vesuv im April 1876 zu Portici u. Resina ausgeworfene Asche. (P. Palmieri [3]).

Ozonbildung beim Verstäuben des Wassers. G. Belluci [4]) hält die Ozonbildung für eine Folge der Reibung der Wassertheilchen, resp. der hiebei entstehenden Electricität. — Wasser, in welchem feste Substanzen gelöst sind, erzeugt mehr Ozon, als reines Wasser.

Metalloïde.

Wasserstoff. Wasserstoffentwicklung durch Zink und Kupfervitriol. Lothar Meyer [5]) beobachtete, dass eine Mischung von Kupfervitriolkrystallen, Zink und Wasser tagelang Wasserstoff entwickelte; während die Lösung nur Zinkvitriol, aber kein basisches

1) Z. anal. Ch. **15**, 297.
2) Giorn. degli scavi di Pompei. Nuova serie **3**, Nr. 25. Gaz. ch. it. **6**, 39. Ausz.: Berl. Ber. **9**, 345.
3) Paride Palmeri, Sulla cenere lanciate del Vesuvio a Portici e a Resina. Napoli 1876.
4) Gaz. ch. it. **6**, 88. Ausz. Berl. Ber. **9**, 581.
5) Berl. Ber. **9**, 512.

Salz enthielt, bestand der pulverförmige Niederschlag aus Kupfer und basischem Zinksulfat. Letzteres bildet sich bekanntlich auch aus Zinkvitriol und Zink ohne Anwesenheit von Kupfer, welches nur die Wirkung durch galvanischen Contact zu beschleunigen scheint. (In der That tritt weit lebhaftere Gasentwicklung ein, wenn man dem unter Zinksulfatlösung befindlichen granulirten oder staubförmigen Zink Kupferpulver beimengt. Ref.)

Entwicklung von Wasserstoff durch Pflanzen. (E. Pollacci [1]).

Zur Reinigung des Wasserstoffs von Verbindungen des Schwefels, Phosphors, Arsens, Kohlensoffs und Antimons lässt Eugen Schobig [2]) das Gas eine Waschflasche passiren, welche mit Kaliumpermanganatlösung gefüllt ist. Arsenwasserstoff wird völlig zu Arseniat oxydirt und zurückgehalten; Antimonwasserstoff wird zu Antimon-oxyd und -säure, Phosphorwasserstoff zu Phosphat; Kohlenwasserstoff wird zu Kohlensäure, welche sich durch Natriumhydrat zurückhalten lässt; Schwefelwasserstoff wird vollkommen von einer alkalischen Permanganatlösung absorbirt. Zur Entfernung aller Verunreinigungen leite man das Wasserstoffgas in nicht zu schnellem Strom durch eine etwa 10 Cm. hohe, mit neutraler oder schwach schwefelsaurer Permanganatlösung gefüllte Wasserflasche und dann durch eine zweite, welche Natronlauge enthält. Auch der so gereinigte Wasserstoff reducirt neutrale Silbernitratlösung unter Abscheidung metallischen Silbers; reducirt aber auch für sich neutrale Permanganatlösung zu grünem Manganat (vielleicht unter dem Einfluss des Lichts).

Occlusion von Wasserstoff durch Kupfer. Gegenüber der Ansicht Johnson's, dass die Occlusion von Wasserstoff im Kupfer bei Elementaranalysen eine Fehlerquelle bilde, erklären J. L. W. Thudichum und H. W. Hake [3]), dass dieser Fehler höchstens 0,025 Proc. betragen könne und sich ganz vermeiden lasse, wenn man das reducirte Kupfer nicht im Wasserstoff-, sondern im Kohlensäurestrom erkalten lasse.

Electrolyse des Wassers. Wird Magnesium nach einer Untersuchung von Emil Elsaesser [4]) in so verdünnte Schwefelsäure getaucht, dass nur noch geringe Wasserstoffentwicklung stattfindet, und man berührt dann das Magnesium mit einem ebenfalls in die Säure tauchenden Platindraht, so findet viel stärkere Gasentwicklung statt. Schaltet man eine galvanische Batterie ein, so dass

---

1) Gaz. ch. it. **6**, 258.
2) J. pr. Ch. **14**, 289.
3) Ch. News. **33**, 218. Ch. Soc. J. 1876. **2**, 251.
4) Berl. Ber. **9**, 1818.

das Magnesium die Kathode bildet, so bleibt die Erscheinung die nämliche, doch wird stets — einerlei ob mit oder ohne Batterie — an der Anode nur halb so viel Gas, welches reiner Wasserstoff ist, entwickelt, als an der Kathode. Gleiches tritt ein, wenn statt verdünnter Schwefelsäure, verdünnte Magnesiumsulfatlösung benutzt wird, welche für sich mit Magnesium keine Gasentwicklung gibt; dabei scheidet sich an beiden Polen Magnesiumhydroxyd ab, während gleichzeitig ein basisches Salz entstanden sein muss.

Bei conc. Bittersalzlösung, welche für sich schon Magnesium angreift, schied sich kein Niederschlag ab und die Gasentwicklung war an beiden Polen etwa gleich. Um die Menge des gelösten Magnesiumhydroxyds bestimmen zu können, wurde der Versuch mit conc. Kaliumsulfatlösung und Magnesium wiederholt. Die erhaltenen Zahlen ergaben, dass eine dem im Voltameter entwickelten Wasserstoffe, sowie dem zur Kathode geführten Kalium (die Pole waren durch eine Thonwand getrennt) ziemlich genau entsprechende Menge Magnesium an der Anode in Lösung ging, während eine dem an der Anode entwickelten Wasserstoff entsprechende Menge Magnesium an der Anode oxydirt, aber nicht gelöst wurde. Die Entwicklung von Wasserstoff an beiden Polen lässt sich zur Zeit nur insofern erklären, dass durch die positiv electrische Ladung des Magnesiums, seine Affinität zum Sauerstoff so gesteigert wird, dass es ausser dem electrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff noch anderen Sauerstoff aufnimmt und dessen Wasserstoff frei macht.

Im Hinblick auf diese Arbeit bemerkt W. Beetz[1]), dass er denselben Gegenstand schon früher behandelt habe und in der Hauptsache zu ähnlichen Resultaten gekommen sei. Das Verhältniss der an beiden Polen entwickelten Gasmengen sei jedoch bei verschiedenen Lösungen ganz variabel, und die Angabe Elsässer's, an der Anode werde immer nur halb soviel Wasserstoff abgeschieden als an der Kathode, hätte demnach nur für die zufällig angewandte Concentration Geltung. Den das Magnesium bedeckenden schwarzen Ueberzug hatte Beetz für ein Suboxyd erklärt, welches auch ausserhalb des Stromkreises Wasserstoff entwickelt und so die Quantität des zu messenden Gases beeinflusst.

Electrolyse des Wassers mit oxydirbaren Electroden. J. H. Gladstone und A. Tribe[2]) bedienten sich bei der Electrolyse ganz reinen Wassers der Electroden aus Zink, Blei, Eisen, Kupfer und Silber. Dabei entwickelte sich am positiven Pol kein Sauerstoff; die entstehenden Hydroxyde sind in Wasser etwas löslich

1) Berl. Ber. **10**, 118.
2) Ch. News **33**, 218. Ch. Soc. J. 1876. **2**, 152.

und so entstand bald eine Lösung derselben, welche indess nach und nach zersetzt wird und einen Metallniederschlag am negativen Pol bewirkt.

Sättigen von Gasarten mit Wasserdampf. Hierüber wurden von H. C. Dibbits[1]) Versuche angestellt. Es ergab sich, dass durch Chlorcalcium getrocknetes Leuchtgas in Folge des Passirens einer nassen Gasuhr vollkommen mit Wasserdampf gesättigt war und ferner, dass Luft, welche durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet ist, beim Streichen durch Wasser oder über eine nicht allzu kleine Wasserfläche, bei einer Geschwindigkeit, die bis zu 30 Liter pro Stunde betragen kann, bei der Temperatur dieses Wassers sich vollkommen mit Wasserdampf sättigt. Vf. stellt schliesslich noch eine Tabelle über das Gewicht des Wasserdampfs in 1 Liter gesättigter Luft bei Temperaturen von —20° bis +40° auf, die nach den Spannungstabellen von Magnus und Regnault berechnet sind.

Versuche über das Trocknen feuchter Gase durch Chlorcalcium ergaben, dass auch die herrschende Temperatur von Einfluss ist. Bei einem System von Chlorcalciumröhren, durch welche chlorcalciumtrockene Luft geleitet wurde, gaben die wärmeren Röhren Wasser an die abgekühlten ab. Chlorcalcium trocknet ein Gas um so besser, je kälter es ist. Wenn z. B. Luft, welche bei einer gewissen Temperatur mit Wasserdampf gesättigt ist, bei derselben Temperatur über Chlorcalcium getrocknet wird, so enthält sie nach dem Trocknen bei 0° noch immer 6%, bei 15° noch 8% und bei 30° noch 11% der totalen Dampfmenge. 1 Liter Luft enthält somit nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 0° noch 0,3, bei 15° noch 1,0 und bei 30° sogar noch 3,3 Milligr. Wasserdampf.

Concentrirte Schwefelsäure, welche nicht mehr als $^1/_2$ Mol. (8,4%) Wasser enthält, trocknet bei allen Lufttemperaturen bis etwa 25° die Luft so vollständig aus, dass 100 Liter so getrockneter Luft an Phosphorsäure-Anhydrid nur noch etwa 0,0002 Gramm Wasser abgeben. Bei höheren Temperaturen trocknet concentrirte Schwefelsäure nicht mehr so vollständig, doch beträgt die Dampfmenge in 1 Liter getrockneter Luft viel weniger als 0,0001 Gramm.

Mit Phosphorsäure-Anhydrid wurden keine Versuche angestellt, indess ergab sich, dass die etwa von dieser Trockensubstanz nicht aufgenommene Wassermenge nur einen äusserst kleinen Bruchtheil eines Milligramms betragen kann.

Im Anschluss an Dibbits' Arbeit theilte auch C. Voit[2]) Versuche über das Trocknen der Luft mittelst Schwefelsäure mit.

Leimgehalt des Grundwassers. Nach Untersuchungen

1) Z. anal. Ch. 15, 121. 2) Z. anal. Ch. 15, 432.

Hermann Kämmerer's [1]) kann das schon früher von Lefort beobachtete Vorkommen von Leim in Kirchhofsbrunnenwässern auch bezüglich des Grundwassers im Allgemeinen nicht mehr bezweifelt werden. Als geeignetes Reagens hierfür erweist sich das Tannin, wobei jedoch die Gegenwart von Salzen etc. verzögernd einwirkt, sodass erst nach 24stündiger Einwirkung die Beurtheilung erfolgen darf. Jedes Wasser, welches durch Tannin erheblich getrübt wird, muss für gefährlich zum Gebrauch als Trinkwasser erachtet werden.

Ob die Trübung rasch oder langsam eintritt, ist gleichgültig, da das rasche Eintreten nicht auf grössere Leimmenge schliessen lässt.

Auf eine Abhandlung von E. Frankland [2]), »on some points in the analysis of potable water« kann nur verwiesen werden.

Wasserstoffhyperoxyd. Mittelst der Schönbein'schen Methode kann man nach H. F. Storer [3]) in reinem Wasser, vollkommen frei von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen, die blaue Färbung hervorbringen. Die Ursache dieser Erscheinung ist die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd. Letztere Substanz wird immer gebildet, wenn Zink oder Cadmium mit Wasser gekocht werden. Das Hyperoxyd in sehr verdünnter wässeriger Lösung ist nicht leicht bei Siedetemperatur zersetzbar, und, wie schon Schönbein erkannt hat, geht es mit den Wasserdämpfen über, und lässt sich in dem Destillat nachweisen. Um Salpetersäure nachzuweisen, wird also vorgeschlagen, die fragliche Substanz mit Wasser, welches ein wenig angesäuert ist, und Cadmium zu kochen. Unter diesen Umständen wird kein Wasserstoffhyperoxyd gebildet, und doch wird das salpetersaure Salz zu dem salpetrigsauren reducirt.

Angesäuerte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd löst nach T. Fairley [4]) feinzertheiltes Silber mit Leichtigkeit, und Gemische aus Wasserstoffhyperoxyd und Salzsäure lösen bekanntlich Gold und Platin. Hiernach erkläre sich auch die Wirkung feinzertheilter Metalle auf neutrales Wasserstoffhyperoxyd, indem sich nämlich zunächst Oxyd bilde, welches seinerseits durch das übrige Wasserstoffhyperoxyd wieder unter Sauerstoffentwicklung reducirt werde.

Natriumhyperoxyd bereitet Vf. durch Mischen von Natronlauge mit Wasserstoffhyperoxyd und Ausfällen mit Alkohol; die Krystalle haben die Formel $Na^2O^2 + H^2O$.

Urannitrat oder -acetat liefert mit Wasserstoffhyperoxyd einen weissgelben Niederschlag von $UO^4 + 2H^2O$. Die rationelle Formel dürfte indess $U^3O^{12} + 6H^2O$ oder $UO^6 \cdot 2UO^3 + 6H^2O$ sein, da Al-

1) J. pr. Ch. **14**, 322.
2) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 825.
3) Sill. amer. J. **12**, 176.
4) Ch. News. **33**, 237.

kalien eine dem entsprechende Zersetzung bewirken. Auch das wasserfreie Tetroxyd UO^4 wurde dargestellt; desgl. die Salze $(NH^4)^2U^2O^{10}+8H^2O$ und $Na^4UO^9+8H^2O$.

Chlor. Zur Darstellung von Chlor schlug Townsend[1]) vor, Salzsäuregas mit Luft gemengt bei 92° bis 150° über eine Mischung aus gleichen Theilen Braunstein und Magnesia zu leiten oder über Ziegelstücke, welche mit Lösung von Manganchlorid und Chlormagnesium getränkt sind.

Ueber Chlorbereitung nach Deacon berichtete Robert Hasenclever[2]). Während das Weldon'sche Verfahren sich immer mehr einbürgert, hat man wohl nirgends dauernd zufriedenstellende Resultate nach Deacons Prozess erhalten. Die Abnahme des Chlorgehalts in dem Gasstrom scheint ihren Grund in der Anwesenheit von Schwefelsäure im Chlorwasserstoffgas zu haben, da bei guter Wirkung das chlorhaltige Gas frei von Schwefelsäure ist, aber bei geringem Chlorgehalt solche enthält. Auch zeigten sich die Thonkugeln weit reicher an Schwefelsäure als dem Kupfersulfat entspricht. Fabriken, welche nur die Pfannengase, nicht aber das an Schwefelsäure reichere Chlorwasserstoffgas des Calcinirofens benutzten, konnten weit länger mit dem Apparate arbeiten. H. beabsichtigt in seiner Fabrik die Schwefelsäure zuvor vom Salzsäuregas durch Absorption zu trennen.

Konrad Jurisch[3]) analysirte die mit Kupferlösung getränkt gewesenen Thonkugeln, welche beim Deacon'schen Chlorgewinnungsprozess gedient hatten. Es schien auch ihm die Anhäufung von Schwefelsäure besonders schädlich für die längere Brauchbarkeit der Thonkugeln zu wirken. Ein directer, im Kleinen ausgeführter Versuch, bei welchem Schwefelsäure zugeleitet wurde, gab den Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht, welche auch von Hasenclever und Sartori ausgesprochen worden war.

Zur Erzeugung von Chlorsubstitutionsproducten organischer Verbindungen lässt Damoiseau das Chlor bei Gegenwart poröser Kohle auf die betreffenden Verbindungen einwirken. Melsens[4]) fügt hinzu, er habe bereits früher mitgetheilt, dass sich bei Gegenwart poröser Kohle Chlor im Dunkeln und in der Kälte mit Wasserstoff vereinige.

Verdrängung des Chlors durch Brom. A. Potilizin[5]) hat Versuche angestellt über die Verdrängung des Chlors durch Brom aus den Chlorverbindungen der Elemente, welche Mende-

1) Dingl. pol. J. **221**, 93.
2) Berl. Ber. **9**, 1070. Siehe auch Dingl. pol. J. **222**, 253.
3) Dingl. pol. J. **221**, 356; **222**, 366, 567.
4) Compt. rend. **83**, 145.
5) Berl. Ber. **9**, 1025.

lejeff zur 1, 2, 3, 4 und 8ten Gruppe rechnet. Die Operation wurde in zugeschmolzenen Glasröhren ausgeführt, welche bis zum Schmelzpunkt des Zinks erhitzt wurden. Aus den Versuchen ergab sich, dass die Procente des durch Brom verdrängten Chlors, welche beide in Molecülverhältnissen genommen wurden, bei allen Elementen der nämlichen Gruppe, den Atomgewichten direct proportional sind. Bezüglich der theoretischen Schlüsse muss auf die citirte Quelle verwiesen werden.

Zur Unterscheidung von Chlor-, Brom- und Jodsilber vor dem Löthrohr empfiehlt V. Goldschmidt[1]) das Schwefelwismuth, welches aus Wismuth und Schwefel durch Zusammenschmelzen leicht zu erhalten ist. Das Haloidsilber legt man in eine Vertiefung auf Holzkohle, überdeckt mit Schwefelwismuth und richtet die Löthrohrflamme darauf. Jodsilber gibt einen schön rothen, Bromsilber einen gelben und Chlorsilber einen weissen Beschlag von Jod- resp. Brom- oder Chlorwismuth. Statt auf Kohle lässt sich die Reaction auch mit Leichtigkeit in einem beiderseits offenen Glasröhrchen ausführen.

Chlorwasserstoff. Hydrat desselben. Concentrirte Salzsäure scheidet selbst bei —30° keine Krystalle ab, wohl aber, nach Angabe J. Pierre's und Ed. Puchot's[2]), sobald ein Chlorwasserstoffgasstrom hindurchgeleitet wird, wobei sich die Temperatur auf —18° constant erhält. Stets zeigte sich zuvor ein tieferes Sinken der Temperatur und nachheriges plötzliches Steigen auf —18°, also eine Art Ueberschmelzung oder Uebersättigung. Die Krystalle verlieren leicht Chlorwasserstoffgas, scheinen aber die Zusammensetzung $HCl + 2H^2O$ zu besitzen.

Für Kältemischung aus Schnee und Salzsäure geben die Vff. das Verhältniss 2 Theile Schnee und 1 Theil käufliche Salzsäure an, wobei die Temperatur auf —32° fällt.

Chlorwasserstoff und Sulfate. Die Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Sulfate besprach C. Hensgen[3]). Bekanntlich hat Thomsen das alte Dogma, Schwefelsäure sei eine stärkere Säure als Salzsäure, widerlegt, indem er zeigte, dass bei gleichen Aequivalenten letztere der ersteren in verdünnter Lösung $^2/_3$ der Basis entzieht. Trockenes Salzsäuregas, welches über Kaliumsulfat geleitet wird, greift dasselbe bei 100° schwach an, bei 360° liess sich nach mehrstündiger Einwirkung im vorgelegten Wasser schon eine wägbare Menge an Schwefelsäure nachweisen. Etwas unter Dunkelrothgluth

---

1) Z. anal. Ch. **15**, 338.
2) Compt rend. **82**, 45.
3) Berl. Ber. **9**, 1671.

wurde das Salz quantitativ zersetzt in Chlormetall und freie Schwefelsäure.

Wasserfreies Natriumsulfat verhält sich ebenso. Das Salz $Na^2SO^4 + 10H^2O$ geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strome von Chlorwasserstoff vollständig in Chlornatrium über. Es schmilzt zuerst unter Temperaturerniedrigung (—17°), dann steigt die Temperatur und bleibt bei 53 bis 55° stehen. Dabei scheidet sich Chlornatrium als Pulver aus. Erwärmen beschleunigt die Reaction.

Wasserfreies Lithiumsulfat verhält sich wie das analoge Natriumsalz; die Verbindung $Li^2SO^4 + H^2O$ wird auch bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt. Calcium-, Barium- und Strontiumsulfat werden gleichfalls bei Dunkelrothgluth in Chloride überführt, wie schon Boussingault[1]) gefunden hatte.

Ueber Einwirkung von Chlor auf Silbersuperoxyd siehe bei Silber.

Reduction der Chlorate und Jodate.

Kaliumchlorat und -jodat werden nach H. Eccles[2]) durch das Kupfer-Zink-Paar vollkommen reducirt, sodass diese Reaction als Basis einer quantitativen Bestimmung dienen kann. Ueberchlorsaures Kalium wird dagegen gar nicht verändert.

Reinigung von Kaliumperchlorat. Da überchlorsaures Kalium durch Salzsäure nicht zersetzt wird, empfiehlt G. Schacherl[3]) zur Reinigung das rohe Perchlorat einige Stunden auf dem Wasserbad mit concentrirter Salzsäure zu erwärmen, von der Flüssigkeit zu trennen, kalt auszuwaschen und umzukrystallisiren. Beigemengtes Chlorat wird durch diese Behandlung zerstört.

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Chlorkalium und Kaliumchlorat oder bei Zersetzung des letzteren durch Salzsäure bildete sich keine Ueberchlorsäure, wie durch Versuche constatirt wurde.

Die Mengenverhältnisse der bei diesen Reactionen austretenden Gase (Unterchlorsäure und Chlor nach Pebal), welche bei verschiedener Concentration oder Quantität der Säure auftreten, wurden eingehend studirt. Aus den Versuchen ergibt sich, dass die primäre Einwirkung der Salzsäure auf Kaliumchlorat nach der Gleichung $KClO^3 + 2HCl = ClO^2 + Cl + KCl + H^2O$ erfolgt, und dass das häufig beobachtete Auftreten von mehr als 1 Vol. Chlor auf 2 Vol. Unterchlorsäure nur einer secundären Einwirkung der Salzsäure auf bereits gebildete Unterchlorsäure zuzuschreiben ist.

---

1) Compt. rend. **78**, 593.
2) Ch. News. **33**, 156. Chem. Soc. J. 1876, **1**, 856.
3) Ann. Ch. **182**, 193.

Brom. Rudolf Wagner[1]) hat seine Besprechung der Verwendbarkeit des Broms bei technischen und analytischen Arbeiten weiter fortgesetzt.

Bromhydrat versuchte W. Alexeyeff[2]) bei —5° zu trocknen, was jedoch nicht gelang, da bereits bei dieser Temperatur Zersetzung der Verbindung eintrat. Aller Wahrscheinlichkeit komme Letzterer die Zusammensetzung $Br \cdot 5H^2O$ zu. (Gründe sind nicht angegeben. Ref.)

Zur Darstellung von Bromwasserstoffgas empfiehlt A. Bertrand[3]) 100 Gr. Calciumbromid, 50 Gr. Wasser und 100 Gr. Schwefelsäure zu erwärmen. Nur anfangs treten Spuren von Brom auf, was bei Anwendung von Bromkalium in stärkerem Masse der Fall ist. Vf. schlägt auch vor 100 Gr. Bromkalium mit 100 Gr. syrupdicker Phosphorsäure und 300 Gr. Wasser vermischt anzuwenden. (Die Ersetzung der Schwefelsäure durch Phosphorsäure ist übrigens schon vor langer Zeit vorgeschlagen worden. Ref.)

Bromwasserstoff aus Brom und Schwefelwasserstoff. Trockenes Brom setzt sich mit trockenem Schwefelwasserstoff rasch und vollständig zu Bromwasserstoff und flüssigem Bromschwefel um.

Letzterer wird nach Alex. Naumann[4]) durch Schwefelwasserstoff fernerhin nur sehr träge angegriffen; allmählig verwandelt er sich in eine undurchsichtige, zähe, dann dunkelgelbe, feste Masse, welche Brom und Schwefel enthält. Auf in Wasser gelöstes Brom ist die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs glatt und unbegrenzt. Nachdem sich die überschüssiges Brom enthaltende Flüssigkeit mit Bromwasserstoff gesättigt hat, entweicht letzterer in dem Maasse, in welchem er sich bildet, was allein von der Stärke des Schwefelwasserstoffstroms abhängt. Diese Reaction lasse sich daher auch zur Herstellung eines stetigen Stroms von Bromwasserstoffgas oder einer concentrirten Lösung dieses Gases verwenden.

Ueberbromsäure. Die frühere Angabe Hermann Kämmerer's, dass durch Einwirkung von Brom auf Ueberchlorsäure Ueberbromsäure entstände, fand R. W. Emerson Mac-Ivor[5]) nicht bestätigt und auch M. Pattison Muir, der selbst angegeben hatte[6]), dass Ueberbromsäure entsteht bei Einwirkung von Brom auf Ueberchlorsäure, erklärt diese Angabe nun für unrichtig[7]) und bemerkt, dass man Ueberbromsäure auch nicht erhalte, wenn man

1) Dingl. pol. J. **219**, 544.
2) Berl. Ber. **9**, 1025.
3) Compt. rend. **82**, 96.
4) Berl. Ber. **9**, 1574.
5) Ch. News. **33**, 35.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 15.
7) Ch. Soc. J. 1876, **2**, 469.

nach Kämmerer's Vorschlag zu dem Gemisch von $HClO^4$ und Brom, Silbercarbonat füge und das entstandene Silbersalz zersetze.

Jod. Nachweisung in Pflanzen etc. Ad. Chatin [1]), welcher früher in den Eisenerzen, im Wasser, den Pflanzen, Thieren etc. die Anwesenheit geringer Mengen von Jod nachgewiesen hatte, gibt nun eine ausführliche Darlegung der von ihm eingehaltenen Concentrationsmethode, da es anderen Forschern zum Theil nicht gelang, die Angaben des Vf. bestätigt zu finden.

Monobromjod, IBr, welches R. W. Emerson Mac Ivor [2]) bei Einwirkung von Brom auf SbJ^3 erhielt, ist eine schwarze, krystallinische Substanz, welche freiwillig unter Bildung von sternförmigen Gruppen platte Krystalle sublimirt. Diese Letzteren sind im reflectirten Licht schwarz, im durchgelassenen Licht roth. JBr schmilzt bei 42° C. Bei 80 bis 82° beginnt es zu sieden, wobei JBr^3 übergeht, während das Thermometer auf 110 bis 120° steigt; dann geht IBr über und ein Rückstand von Jod bleibt in der Retorte. Jodtribromid, JBr^3, ist eine rothbraune, bei 80 bis 82° siedende Flüssigkeit, die sich beim Sieden unter gewöhnlichem Druck theilweise zersetzt unter Bildung von freiem Brom, JBr und freiem Jod.

Jodsäure. Soll sämmtliches Jod durch Chlor in Jodsäure übergeführt werden, so müssen auf 1 Th. Jod 20 Th. Wasser zugefügt werden. Sonst entsteht Chlorjod. (G. Sodini [3]).)

Fluor. Ueber Fluormineralien von Ivitule (Grönland) lieferte A. E. Nordenskiöld [4]) krystallographische und chemische Untersuchungen. An der citirten Stelle wird noch weiter Bericht erstattet über eine grosse Zahl von Mineralien Schwedens, die theils neu aufgefunden, theils eingehender studirt worden waren. Es kann hier nur darauf verwiesen werden.

Pachnolith nannte A. Knop ein gemeinschaftlich mit Kryolith vorkommendes Mineral Grönlands, welches identisch ist mit einem in grossen würfelähnlichen Krystallen oder krystallinischen Massen beobachteten farblosen Mineral, das F. Wöhler [5]) neuerdings untersucht hat. Die Analyse ergab, dass der Pachnolith als ein Kryolith betrachtet werden kann, in welchem ²/₃ des Natriums durch Calcium ersetzt sind.

Sauerstoff. Ozon. Zum Nachweis und zur Bestimmung des atmosphärischen Ozons verwendet Marié-Davy [6]) ein Gemenge von Jodkalium und arsenigsaurem Kalium, durch dessen Lösung die zu prüfende Luft hindurchstreicht. Sind zwei solcher Absorptions-

1) Compt. rend. **82**, 128.
2) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 330.
3) Gaz. ch. it. **6**, 321. Berl. Ber. **9**, 1126.
4) Berl. Ber. **9**, 858.
5) Ann. Ch. **180**, 231.
6) Compt. rend. **82**, 900.

gefässe hinter einander angebracht, so wird schon im ersten alles Ozon zurückgehalten. Der Titer der Arseniklösung ist bestimmt und wird nach Verlauf einer bestimmten Zeit abermals gestellt. Bezüglich der Ausführung des Versuchs sei auf das Original verwiesen.

Frisch gepflückte Ahornblätter, welche E. Griessmayer [1]) mit Wasser zerrieben hatte, gaben sowohl mit Guajaktinktur Ozonreaction, als auch Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd, (saures Kaliumpermanganat wurde rasch entfärbt). Die Flüssigkeit schien keinen Traubenzucker zu enthalten, da zwar Fehling'sche Lösung und alkalische Indigolösung rasch reducirt wurden, aber basisches Wismuthsalz nicht reagirte. Am nächsten Morgen war kaum noch Ozon, wohl aber Wasserstoffhyperoxyd nachweisbar.

Hinsichtlich des Prioritätsrechts über die Reduction der Nitrate durch Bacterien, gibt G. an, dass bereits Schönbein diese Umwandlung beobachtet habe.

Hieran anknüpfend erinnert Ed. Schaer [2]) an die Arbeiten Schönbeins und erklärt sich bereit, auf Verlangen an die Interessenten ein chronologisch geordnetes Verzeichniss der bezüglichen Abhandlungen Schönbeins zur Orientirung zu übersenden.

Schwefel. Zur Gewinnung des Schwefels aus Gyps und Glaubersalz bei der Glasfabrikation machte O. Schott [3]) den Vorschlag, statt des kohlensauren Kalks: Gyps, Sulfat, Kieselsäure und Kohle bei hoher Rothgluth so lange zu erhitzen, bis eine herausgenommene Probe nicht mehr nach schwefliger Säure riecht. Die bei diesem Prozess entwickelte schweflige Säure wird in Bleikammern in Schwefelsäure überführt. Die gesinterte Masse wird herausgekrükt und zerkleinert; als »Rohglas« würde sie das der Glasfabrikation zu Grunde liegende Rohmaterial sein.

Zur Gewinnung des Schwefels aus Schwefelkies hat P. W. Hofmann [4]) einige Versuche angestellt.

Leitet man z. B. Schwefligsäure-Anhydrid, welches durch Verbrennen des Kieses erzeugt wird über glühende Kohle, so wirkt diese reducirend und es destillirt Schwefel über. Diese Umsetzung ist indess im Grossen nur sehr unvollkommen. Besser ist Schwefelcalcium, welches sich in jenem Gasstrom unter Destillation von Schwefel in schwefelsaures Calcium verwandelt, das seinerseits durch Glühen in Leuchtgas oder mit Kohle wiederum zu Schwefelcalcium regenerirt werden kann. Schwefelbarium, -natrium und -kalium verhalten sich ganz analog.

---

1) Berl. Ber. **9**, 835.
2) Berl. Ber. **9**, 1068.
3) Dingl. pol. J. **221**, 142.
5) Dingl. pol. J. **220**, 332. **215**, 239. Pharm. Z. Russl. **15**, 330.

Modifikationen des Schwefels. D. Gernez[1]) hat seine Untersuchung[2]) über den Uebergang der verschiedenen Krystallformen des Schwefels fortgesetzt.

Aus Schwefelkohlenstofflösung gewonnener Schwefel wurde geschmolzen und zeigte bei ruhiger Abkühlung die Erscheinung des Ueberschmelzens in hohem Grad. Durch Berührung der Aussenwand des Gefässes mit einem kalten Gegenstand beginnt innen an der abgekühlten Stelle alsbald eine Krystallisation, die um so rascher fortschreitet, je tiefer die Temperatur des überschmolzenen Schwefels ist. Hatte man zuvor einen Glasstab in dem flüssigen Schwefel vor dessen Abkühlung stehen lassen, so lässt sich die Krystallisation durch Reiben der Gefässwand mit dem Glasstab alsbald veranlassen. Die über 60° bis zur Schmelztemperatur des Schwefels gebildeten Krystalle sind Prismen. Diese Form repräsentirt daher den Gleichgewichtszustand bei der genannten Temperatur, weil sie ganz von selbst entsteht. Bringt man einen octaëdrischen Schwefelkrystall in die überschmolzene Masse, so entstehen octaëdrische Krystalle, welche jedoch viel langsamer wachsen als die prismatischen; offenbar entwickelt sich bei der Bildung ersterer mehr Wärme. Der Versuch lässt sich bequem in einer 1 Cm. weiten U-Röhre ausführen, in welcher man den Schwefel schmilzt. Die Röhre wird hierauf in siedendes Wasser getaucht, während ihre Oeffnungen zum Schutz gegen Staub mit Papier bedeckt sind. Der Schwefel bleibt fortwährend flüssig; lässt man hierauf in den einen Schenkel einen octaëdrischen Krystall und späterhin in den anderen einen prismatischen Schwefelkrystall fallen, so füllt sich der eine Schenkel mit octaëdrischen und der andere mit prismatischen Schwefelkrystallen; sobald in der Röhrenbiegung die octaëdrischen Krystalle den prismatischen bis zur Berührung entgegenwachsen, werden letztere sofort undurchsichtig und weisslich.

Octaëdrischer Schwefel schmilzt bei 113°, wenn er sehr kleine Partikel bildet, etwas grössere Stücke zeigen die merkwürdige Erscheinung, dass sobald sie oberflächlich geschmolzen sind, der Schwefel im Innern sich in mikroscopische Prismen verwandelt, in Folge dessen die bereits geschmolzene Masse wieder fest wird. Diese Erscheinung tritt nur bei einer 117,4°, den Schmelzpunkt des prismatischen Schwefels, nicht überschreitenden Temperatur ein.

Die Affinität des Schwefels und des Sauerstoffs zu den Metallen bildet das Thema einer Dissertation Otto Schumann's[3]). Die Einleitung bespricht die chemische Affinität und die Versuche diese zu bestimmen; hierauf folgt eine Literaturzusammen-

---

1) Compt. rend. 83, 217.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 19.
3) Inaug.-Dissertation vorgelegt der Universität Tübingen. (H. Laupp) 1877.

stellung über die Einwirkung des Wasserstoffs auf Sulfate, des Wasserdampfs auf glühende Metallsulfide und des Schwefelwasserstoffs auf einige Oxyde. Vf. berichtet dann seine eigenen Versuche über diese drei Reactionen bei einer grossen Zahl von Verbindungen und stellt die Resultate sammt denjenigen früherer Beobachter nach den Elementen geordnet in eine Tabelle zusammen, aus welcher sich auch mancherlei Beziehungen zwischen dem Verhältniss der Affinität der Metalle zum Schwefel und zum Sauerstoff mit der Grösse ihres Atomgewichts erkennen lassen. Die Affinität zum Schwefel fällt von K,Na Cu zum Silber; steigt von Mg, wo sie fast Null ist, zu Ca, Zn, Sr, Cd zum Baryum und fällt wieder bei Hg. Al bietet ein Minimum der Affinität zum Schwefel. Diese steigt von Sn zu Pb und As und ist wieder geringer bei Sb und noch mehr bei Bi. Calcium zeigt wieder ein Minimum der Affinität, während dieselbe bei Mn, Fe, Co und Ni wieder gross ist. Vergleicht man die hierbei auftretenden Maxima der Affinität zum Schwefel mit den Maximis der Curve, welche entsteht, wenn man die Atomgewichte auf die Abscissen und die Atomvolumina auf die Ordinaten-Halbaxe aufträgt, so zeigt sich vollständige Uebereinstimmung. Es folgt hieraus, dass so weit die Beobachtungen reichen, bei den Elementen mit dem grössten Atomvolum auch das Verhältniss der Affinitäten derselben zu Schwefel und Sauerstoff ein grösstes ist.

Ueber R. Weber's [1]) Schwefelsesquioxyd und die Verbindung $SeSO^3$ haben wir früher berichtet [2]).

Sulfurylchlorür. Ed. Dubois [3]) studirte die Einwirkung verschiedener Stoffe auf Sulfurylchlorür, SO^2Cl^2; zunächst diejenige des Wassers und die der Schwefelsäure und discutirt dann die Constitution des Sulfurylchlorürs; die unsymmetrische Formel der Schwefelsäure HO–S–O–O–OH, welche vielfach angenommen wird, setzt die Existenz zweier isomerer Chlorüre voraus, während die symmetrische Structur nur ein symmetrisches Chlorür Cl–O–S–O–Cl verlangt. Vf. bringt einige Gründe, welche letztere Formel als die wahrscheinlichere gelten lassen, indess ist die Untersuchung, auf welche hier verwiesen werden muss, noch nicht abgeschlossen. Weiterhin berichtet Vf. über die Einwirkung des Sulfurylchlorürs auf Hexylwasserstoff, Toluol, Naphtalin und Terpentinöl. Im Allgemeinen erscheint das Sulfurylchlorür als ein sehr bequemes Agens für Chlorirungen.

Polythionsäuren. Ueber die Tetra- und die Trithionsäure handelt eine umfangreiche Arbeit Walther Spring's und

1) Phil. Mag. [5], **1**, 398.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 14, 15.
3) Bull. Acad. Belg. **42**, 126.

A. Levy's [1]). Wie durch verschiedene Oxydationsmittel (Jod, Baryumhyperoxyd und Säure) die Hyposulfite in Tetrathionate überführt werden, so wirken auch Kaliumpermanganat in gleicher Weise. Ebenso verläuft der Prozess bei Anwendung einer Lösung von Kaliumchlorat in Schwefelsäure, oder bei Einwirkung von Hypochloriten, von Chlor und Brom. Weiterhin werden die verschiedenen Bildungsweisen der Trithionsäure besprochen. Hervorzuheben ist, dass Schwefelsäure in der Lösuug eines Hyposulfits zunächst H^2S, später aber SO^2 entwickelt und dabei eine grosse Menge Trithionat bildet. Alle nicht oxydirende Säuren wirken in gleicher Weise. Nach 12 Stunden neutralisirt man mit Kaliumcarbonat, filtrirt und fällt das Kaliumtrithionat durch Alkohol.

Dithionate lösen Schwefel auf und gehen hierdurch, wenn auch langsam in Trithionate über. Von allen Polythionsäuren ist in wässriger Lösung wenigstens die Trithionsäure die stabilste. Penta- und Tetrathionate gehen leicht unter Schwefelabgabe, Dithionate unter Schwefelaufnahme in Trithionate über.

Imidosulfonsäure. Aus trocknem Ammoniak und Schwefelsäure-Anhydrid erhielt H. Rose zwei Verbindungen, von welchen die erste, ein weisses, lösliches Pulver, nur wenig Schwefelsäure-Reaction zeigt, die zweite krystallisirte dagegen gar nicht. Jaquelin und Woronin geben abweichende Formeln für die von ihnen erhaltenen Producte. Emil Berglund [2]) erhielt aus Chlorschwefelsäure, $HOSO^2Cl$, durch Einwirkung von Ammoniak das Ammoniumsalz einer Säure $HO_SO^2_NH_SO^2_OH$, Imidosulfonsäure. In dieser Säure soll auch das H Atom der NH-Gruppe durch Metalle vertreten werden können und nennt Vf. derartige Salze im Gegensatz zu den gewöhnlichen, neutral genannten Salzen: basische; $R^2O^2(SO^2)^2NH$ und $R^2O^2(SO^2)^2NR$, sind die beiden Reihen von Salzen jener Säure. Das neutrale Kaliumsalz ist identisch mit dem disulfammonsauren Kalium von Claus, welcher seiner Verbindung nur 2 At. Wasserstoff zuviel vindicirt. Auch eine Quecksilberimidosulfonsäure, $H^4O^4(SO^2)^4N^2Hg$, hat Vf. dargestellt und viele ihrer Salze beschrieben.

Amidosulfonsäure. Das Bariumsalz der Amidosulfonsäure, $BaSO^3NH^2$, erhielt Emil Berglund [3]) durch Erhitzen der wässrigen Lösung des Bariumimidosulfonats bis zum Eintreten saurer Reaction, Uebersättigen mit Barytwasser und Kochen bis zur Austreibung des Ammoniaks. Dann filtrirt man, fällt das überschüssige Barium durch

1) Bull. Acad. Belg. **42**, 103. **25**, 452.
2) Berl. Ber. **9**, 252. Bull. soc. chim. 3) Berl. Ber. **9**, 1896.

Kohlensäure, filtrirt nochmals und dampft ein. Das Salz ist wasserfrei und bildet seideglänzende Nadeln.

Bildung von Schwefelsäure-Anhydrid in Röstöfen. Eine Abhandlung A. Scheurer-Kestner's über die Bildung von Schwefelsäure-Anhydrid bei der Röstung von Pyriten, war von Friedr. Bode[1]) kritisirt worden. A. Scheurer-Kestner[2]) antwortete nun in ausführlicher Weise.

Darstellung reinen Schwefelsäure-Anhydrids. Die Darstellung wirklich reinen Schwefelsäure-Anhydrids ist nach Rudolph Weber[3]) sehr schwierig. Das rohe Anhydrid wird mehrfach, zuletzt in zugeschmolzenen Knieröhren destillirt. Man erhält ein nur theilweise bei gelindem Erwärmen schmelzendes Product, in welchem sich weisse Flocken befinden; die durch Schmelzen erhaltene Flüssigkeit ist von diesen Flocken zu trennen und bildet das reine Anhydrid. Dasselbe bildet bei milder Lufttemperatur eine farblose Flüssigkeit, die bei langsamem Erkalten zu langen, klaren, prismatischen Krystallen erstarrt, welche von den weissen, asbestartigen Nadeln des gewöhnlichen sog. Anhydrids ganz verschieden sind. Schmp. ist 14,8° C. Siedep. 46,2° C. bei 337,6 paris. Lin. Barometerst. Spec. Gew. 1,940 bei 16° C. Vf. widerspricht der Ansicht, als existire das Anhydrid in verschiedenen, isomeren Zuständen; die früher dafür gehaltenen Producte seien durch hydratische Verbindungen verunreinigt gewesen. Der weisse asbestartige, unschmelzbare Körper entsteht aus dem Anhydrid durch geringe Wasseraufnahme aus rohem Anhydrid und englischer Schwefelsäure kann ein Gemisch hergestellt werden, welches bei gewöhnlicher Temperatur gerade noch flüssig ist. Durch Abkühlen auf 8 bis 10° scheiden sich alsdann spiessige Krystalle aus von der Formel $H^2SO^4{\cdot}3SO^3$ oder $H^2S^4O^{13}$; dieses neue Hydrat ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Bei mehr Schwefelsäure bilden sich blättrige Krystalle des Mitscherlich'schen Hydrats, dessen Formel als $H^2SO^4{\cdot}SO^3$ oder $H^2S^2O^7$ gefunden wurde.

Schwefelsäure-Quellen auf dem Porjáer Büdösberge und die Büdöshöhle. Anton Fleischer[4]) untersuchte die zwischen Háromsrék und dem Fehérer Comitat gelegenen Quellen, deren Wasser mit Zuckerpulver eingedampft, letzteres bedeutend schwärzen. Die Quellen enthalten somit freie Schwefelsäure; ferner noch Thonerde, Eisenoxydul und wenig Kalk. Die in der erwähnten Höhle enthaltenen Gase bestehen aus Luft, Kohlensäure und wenig Schwefelwasserstoffgas. Die Wände dieser Höhle sind theilweise mit Schwefel

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 13.
2) Bull. soc. chim. **25**, 168.
3) Pogg. Ann. **159**, 313.
4) Berl. Ber. **9**, 995.

überkleidet, während diejenigen einer anderen, nahegelegenen Höhle mit Alaunkrystallen überdeckt sind.

Apparat zur Erklärung der Schwefelsäurefabrikation. Hermann Kämmerer[1]) beschreibt einen derartigen Vorlesungsapparat, welcher sich von dem bekannten Apparate der Lehrbücher (z. B. Gorup-Beranez, Graham-Otto etc.) dadurch unterscheidet, dass in jede der horizontal an einander gereihten Kugeln Wasserdampf eingeleitet und Luft mit einem Blasbalg eingeblasen werden kann.

Rauchende Schwefelsäure. R. Messel und W. Squire[2]) beschrieben ein Verfahren zur Bereitung rauchender Schwefelsäure, welches dem Winkler'schen[3]) hinsichtlich des Prinzips völlig gleicht. Der Dampf gewöhnlicher Schwefelsäure wird durch eine weissglühende Platinröhre geleitet und zerfällt so in SO^2, O und Wasserdampf; letzterer wird durch Condensation und durch Passiren eines mit schwefelsäurehaltigen Coaksstücken gefüllten Gefässes entfernt. Die Gase gelangen dann in eine schwach glühende Platinröhre, die mit platinirtem Asbest angefüllt ist, wodurch sie sich zu Schwefelsäure-Anhydriddampf vereinigen. Letzterer wird nun in gewöhnliche, concentrirte Schwefelsäure geleitet.

Selen. Vorkommen. In dem Silber der Scheideanstalten findet sich häufig Selen, welches die guten Eigenschaften des Silbers in hohem Grade beeinträchtigt. Das Selen stammt aus der zum Affiniren angewandten Schwefelsäure, welche oft aus Selen-haltigen Pyriten dargestellt wurde. Die Affineure haben daher ein grosses Interesse daran, nur Selen-freie Säure zu verwenden. (H. Debray[4]).)

Atomgewicht des Selens. Otto Petterson und Gustav Ekman[5]) bemühten sich durch Analyse verschiedener Selenverbindungen das noch ungenau bekannte Atomgewicht des Selens zu ermitteln. Indess gelang es nur durch Reduction von seleniger Säure genaue Zahlen zu erhalten. Durch Glühen von selenigsaurem Silber und Wägen des rückständigen Silbers resultirte Se = 79,01. Mehr Zutrauen verdiene die Reduction der selenigen Säure mittelst Schwefligsäuregas, welche als Mittel von 5 Bestimmungen Se = 79,08 ergab. Die erste Decimalstelle sei als sicher, die zweite als annähernd richtig zu betrachten.

Electrische Leitungsfähigkeit des Selens. Das Verhalten des Selens hinsichtlich seiner electrischen Leitungsfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen und wechselnder Beleuchtung wurde

1) Berl. Ber. **9**, 1545.
2) Ch. News. **33**, 177.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 12.
4) Compt. rend. **82**, 1156.
5) Berl. Ber. **9**, 1210.

von W. Siemens[1]) eingehend studirt. Wir müssen auf die Originalarbeit verweisen, welche eine kritische Besprechung der seitherigen Kenntnisse über jenes Thema, sowie ausführlichere Versuche bietet, welche den Zweck haben, das merkwürdige metallähnliche Verhalten des Selens aufzuklären.

Die seitherigen Kenntnisse über die verschiedenen Modificationen des Selens und den Einfluss des Lichts auf seine electrische Leitungsfähigkeit stellten Harry N. Draper und Richard J. Moss[2]) übersichtlich zusammen und berichteten über eigene Versuche in dieser Hinsicht, welche sich auf Beobachtungen des Temperatureinflusses auf die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Selenmodificationen beziehen.

Auch W. G. Adams[3]) beschäftigte sich mit diesem Thema und prüfte besonders die Möglichkeit photometrische Messungen auf jene Erscheinung zu begründen. Die Wirkung einer Kerzenflamme in verschiedenen Entfernungen, die Wirkung verschiedener Theile des Spectrums mittelst electrischem Licht erhalten, wurden geprüft. Dass das Licht und nicht etwa die strahlende Wärme die Wirkung bedingen, konnte mit Hülfe der leuchtenden und der blauen Flamme des Bunsen'schen Brenners nachgewiesen werden.

Versuche von W. G. Adams und R. E. Day[4]) ergaben, dass die Veränderung im electrischen Leitungswiderstand des Selens direct proportional ist der Quadratwurzel der Leuchtkraft.

Auch hinsichtlich des Tellurs wurden Versuche angestellt, welche indess wechselnde Resultate ergaben. Durch die Bestrahlung scheint im Selen ein electrischer Strom hervorgerufen zu werden, welcher in der Regel vom dunkleren zum heller bestrahlten Theil des Selens geht; zufällige Umstände können dem jedoch auch entgegenwirken. Die Sensibilität der Selenstücke ist an verschiedenen Stellen verschieden.

Selen, welches im Vacuum der Sprengel'schen Pumpe gelegen, zeigte bedeutend grössere electrische Leitungsfähigkeit. Directe Versuche ergaben, dass Quecksilberdämpfe schon bei gewöhnlicher Temperatur auf dem Selen condensirt werden und so die Leitungsfähigkeit erhöhen. (R. J. Moss[5]).)

Selenigsäure-Anhydrid vermag nach A. Ditte[6]) mit Leichtigkeit unter Wärmeentwicklung trocknes Chlorwasserstoffgas zu absorbiren; es entsteht eine bernsteingelbe Flüssigkeit von

---

1) Pogg. Ann. **159**, 117.
2) Ch. News. **33**, 1.
3) Ch. News. **33**, 113.
4) R. Soc. Proc. **24**, 163. Im Auszug Pogg. Ann. **159**, 629. R. Soc. Proc. **25**, 113.
5) Ch. News **33**, 203.
6) Compt. rend. **83**, 56; 223.

der Formel $SeO^2 \cdot 2HCl$. Diese Verbindung entlässt beim Erhitzen Chlorwasserstoffgas und ihre Dissociationsspannung steigt bedeutend mit der Temperatur. Vf. bestimmte die Spannungen für eine Reihe von Temperaturgraden. Schon bei 26° beginnt die Gasentwicklung und hat bei 106° etwa die Spannung einer Atmosphäre erreicht.

Die flüssige Verbindung vermag bei fortgesetztem Einleiten von Chlorwasserstoff noch mehr Gas aufzunehmen und geht dabei in eine hellgelbe Krystallmasse von der Zusammensetzung $SeO^2 \cdot 4HCl$ über. Diese Verbindung löst sich ohne Zersetzung in sehr wenig Wasser, von welchem sie im Vacuum nicht wieder zu befreien ist, und entlässt beim Erhitzen rasch, aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, Chlorwasserstoffgas, sodass die Reindarstellung der Verbindung bei —10 bis —15° ausgeführt werden muss. Zunächst hinterbleibt die flüssige Verbindung $SeO^2 \cdot 2HCl$, welche von +26° an sich weiter dissociirt. Die Dissociationsspannung des festen Körpers ist Null nur bei —30° und erreicht bei etwa +25° den Atmosphärendruck.

Auch Bromwasserstoffgas wird mit grosser Begierde von wasserfreier seleniger Säure absorbirt, wobei Abkühlen des Gefässes nicht unterlassen werden darf. Man erhält stahlgraue Krystallnadeln von der Formel $SeO^2 \cdot 4HBr$. Erst über +55° zersetzt sich dieser Körper, jedoch nicht in die directen Componenten, sondern in Selen, Brom und Wasser. Die Verbindung löst sich in ganz wenig Wasser zu einer fast schwarzen Flüssigkeit, durch mehr Wasser wird sie zu SeO^2 und HBr zersetzt.

Die Verbindung $SeO^2 \cdot 4HBr$ kann bei niederer Temperatur noch mehr Bromwasserstoff aufnehmen und es entstehen dann braune, glänzende Krystallaggregate von der Zusammensetzung $SeO^2 \cdot 5HBr$. Dieser Körper zerfällt über 65° unter Auftreten von Brom und Wasser; bei niedrigeren Temperaturen entlässt er Bromwasserstoff und verwandelt sich in die Verbindung $SeO^2 \cdot 4HBr$. Da bei der Dissociation durch das frei werdende Brom das Quecksilber der Pumpe angegriffen würde, so bestimmte Vf. die Dissociationsspannung auf andere, die Anwendung des Quecksilbers vermeidende Weise. Die Spannung ist Null bei —25°.

Zur Darstellung eines andauernden und beliebig zu unterbrechenden Stromes von reinem Bromwasserstoff, benutzte Vf. die Laurent'sche Methode, welche darin besteht Brom tropfenweise auf Naphtalin fliessen zu lassen. Das entweichende, etwas Bromhaltige Gas passirte noch ein zweites, Naphtalin enthaltendes Gefäss, wodurch das freie Brom zurückgehalten wurde.

Jodwasserstoff wirkt gleichfalls auf Selenigsäure-Anhydrid ein, jedoch unter sofortiger Zersetzung zu Jod, Selen und Wasser.

Auch die wässrigen Lösungen beider Stoffe reagiren auf einander unter Bildung eines aus Jod und Selen bestehenden Niederschlags.

Cyanwasserstoff und Fluorwasserstoff verbinden sich direct mit Selenigsäure-Anhydrid. Die Producte wurden nicht untersucht.

Schwefelwasserstoff zersetzt sich mit Seleniger Säure bei Gegenwart von Wasser unter Abscheidung von Schwefel und Selensulfür.

Selenwasserstoff und selenige Säure scheiden in wässriger Lösung Selen ab, welches in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Damit benetzt verwandelt sich der Selenniederschlag in einigen Tagen in prächtige rubinrothe Krystalle.

Trockener Selenwasserstoff reagirt auf selenige Säure gleichfalls beim Erwärmen unter Bildung von Wasser und Abscheidung schwarzen pulverförmigen Selens.

Tellur. Electrische Leitungsfähigkeit. Die Veränderungen der galvanischen Leitungsfähigkeit des Tellurs wurde von Franz Exner [1]) untersucht. Die benutzten Tellurstäbe zeigten beim Erwärmen einen geringeren Widerstand, welcher indess nicht für jede Temperatur einen constanten Werth hat, sondern von Versuch zu Versuch variirte. Diese Aenderungen hängen auch von der Zeit der Erwärmung ab und sind von der jeweiligen molecularen Beschaffenheit des Tellurstabs bedingt. (Siehe auch bei Selen.)

Tellurigsäure-Anhydrid vermag sich nach A. Ditte [2]) ebenso wie die entsprechende Selenverbindung mit Chlorwasserstoff zu vereinigen. Bei —10° wurde die hellbraune Verbindung $TeO^2 \cdot 3HCl$ erhalten, welche beim Erwärmen Chlorwasserstoff entlässt und in die Verbindung $TeO^2 \cdot 2HCl$ übergeht. Letztere beginnt erst über 90° sich zu verändern, Wasser abzugeben, und schmilzt bei 110°. Stärker erhitzt, wird die Farbe der Flüssigkeit dunkelbraun, während fort und fort Wasser austritt. Sobald weisse Dämpfe sich zeigen, unterbricht man die Operation. Der braunschwarze, blätterig erstarrende Rückstand ist Telluroxychlorid $TeOCl^2$. Bei noch höherer Temperatur beginnt diese Verbindung unter Entwicklung rothgelber Dämpfe zu sieden, welche sich zu weissen Krystallen condensiren, die Tellurtetrachlorid $TeCl^4$ darstellen. Der schwerer flüchtige Rückstand besteht aus Tellurigsäure-Anhydrid.

Tellurigsäure-Anhydrid absorbirt auch Bromwasserstoffgas und geht dabei in dunkelbraune Blättchen über, welche die Zusammensetzung $TeO^2 \cdot 3HBr$ besitzen. Die bei —14° stabile Verbindung

---

1) Pogg. Ann. **158,** 625; Wien. Ber. **73,** II, 285.

2) Compt. rend. **83,** 336. 446. Berl. Ber. **9,** 1444. 1447.

zersetzt sich rasch bei Temperaturerhöhung und verwandelt sich dann in die bei 40° constante Verbindung $TeO^2 \cdot 2HBr$, welche oberhalb 60° Wasser und Brom entlässt. Es hinterbleibt dann $TeOBr^2$ als eine schwach gelblich gefärbte Masse.

Das Telluroxybromid $TeOBr^2$ bildet nach dem Schmelzen und Erstarren braune Krystallnadeln. Stark erhitzt entlassen Dieselben fast schwarze Dämpfe, welche sich zu gelblich gefärbten Krystallen des Tellurtetrabromids $TeBr^4$ verdichten, während Tellurigsäure-Anhydrid als Rückstand verbleibt.

Fluorwasserstoff wird gleichfalls von Tellurigsäure-Anhydrid absorbirt. Vf. beschränkt sich auf die Angabe dieser Thatsache.

Jodwasserstoff wird ebenfalls von Tellurigsäure-Anhydrid aufgenommen, doch konnte keine stabile Verbindung erhalten werden.

Stickstoff. Absorption durch Pflanzenstoffe. Berthelot [1]), welcher die Absorption freien Stickstoffs durch pflanzliche Bestandtheile unter dem Einfluss starker electrischer Spannung beschrieben hatte, stellte neuerdings auch analoge Versuche mit schwächeren Spannungen an.

Es wurde die von feuchtem Filtrirpapier, sowie die durch Dextrin ausgeübte Absorption, welche im Verlaufe von über zwei Monaten stattgefunden hatte, mittelst geeigneter Apparate (zugeschmolzener Glasröhren) beobachtet. Der Stickstoff wurde zu einer amidartigen Verbindung absorbirt, welche bei 300—400° durch Natronkalk unter Ammoniakentwickelung zersetzt wurde. In zwei Fällen war das in Röhren eingeschmolzene feuchte Papier schliesslich mit grünlichen Algen bedeckt, und es zeigte sich, dass gerade in diesen Röhren die Stickstoffabsorption sehr viel bedeutender war, als in den übrigen.

Die Wichtigkeit dieser Beobachtungen ergibt sich daraus, dass nicht nur die selten auftretenden Blitze, sondern die fortwährend vorhandene Luftelectricität die Stickstoffaufnahme durch die Pflanzen ermöglicht.

Nitrite. Bis jetzt kennt man vorzugsweise solche Salze der salpetrigen Säure, welche sich von der Monohydroxylsäure $O\overset{III}{N}(OH)$ ableiten, doch auch einige von der Trihydroxylsalpetrigen Säure $\overset{III}{N}(OH)^3$. Von Aethylverbindungen ist jedoch nur der sog. Salpeteräther $O\overset{III}{N}(OC^2H^5)$ bekannt und auch der einzige Aethyläther der Salpetersäure, $O^2\overset{V}{N}(OC^2H^5)$ stammt von der Monohydroxylsäure ab. Franz Meissner [2]) bemühte sich nun, auf irgend eine Weise Aethylverbindungen der

1) Compt. rend. **83**, 677.

2) Jen. Zeitschr. **10**, Suppl. II. 26.

mehrbasischen Säuren darzustellen. Versuche Nitrylchlorid, NO^2Cl nach den Angaben von Odet und Vignon, ferner von Schiff und von Williamson darzustellen, führten zu keinem Resultat. Das fünfbasische Bleinitrat, Pb^3HNO^6, aus neutralem Nitrat durch Zufügen von Ammoniak zu erhalten, konnte mit Jodäthyl einen fünfbasischen Aether erzeugen; die Reaction bei 140—170° im zugeschmolzenen Rohr verlief jedoch nicht in der gewünschten Weise, da Aethyläther, Bleijodid und normales Bleinitrat entstanden. Vf. stellte dann das rothe basische Bleinitrit von Berzelius, Chevreul und Peligot dar, fand jedoch für dasselbe die Zusammensetzung $Pb^3N^2O^6+H^2O$.

Das gelbe basische Bleinitrit von Berzelius zeigte gleichfalls eine von früheren Angaben abweichende Zusammensetzung, nämlich der Formel PbH^3NO^4 entsprechend. Versuche durch Einwirkung von Jodäthyl auf das rothe Salz den Aether der dreibasischen salpetrigen Säure zu erhalten, führten zu keinem Erfolg.

Durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des gelben Salzes und Verdunsten des Filtrats wurde ein weisses basisches Nitrit von der Formel $Pb^4H^4N^6O^{15}$ erhalten, dessen Lösung sich beim Eindampfen in der Wärme leicht zersetzt.

Reaction auf Nitrite. Zur Verschärfung der Reaction auf Nitrite im Brunnenwasser hatte Hermann Kämmerer [1]) empfohlen dem Jodkalium etwas bromsaures Natrium zuzufügen, was von Böttger [2]) und Wittstein [3]) verworfen wurde. Kämmerer [4]) erwiedert hierauf, dass allerdings bei Zusatz von Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure auch ohne salpetrige Säure die Jodreaction auftrete, doch erst nach einigen Minuten, während sie bei Anwendung von Nitriten sofort zu beobachten sei.

Die von Fresenius gegenüber Kämmerer erhobenen Einwände bespricht Letzterer nochmals und erwähnt Versuche über die starke Reductionswirkung, welche organische Stoffe der verunreinigten Brunnenwässer auf vorhandene Salpetersäure ausüben.

Bestimmung der Nitrate. Ueber die Bestimmung der Salpetersäure, resp. der Nitrate hat Ferd. Jean [5]) Versuche angestellt und besprach die verschiedenen Methoden. Für Handelszwecke scheint ihm die Zersetzung der Nitrate durch Eisenchlorür und Messung des entwickelten Stickoxydgases die geeignetste.

Phosphor. Phosphor und Jodate. J. Corne hatte in einer früheren Arbeit [6]) gezeigt, dass die Reduction, welche man bei

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 19.
2) Frankf. Zeit. 1. April 1875.
3) Z. anal. Ch. **15**, 61.
4) J. pr. Ch. **14**, 316.
5) Bull. soc. chim. **26**, 10.
6) J. Pharm. Chim. [4]. **22**, 425.

Einwirkung von Phosphor auf die Lösung eines Jodates beobachtet, nicht durch den Phosphor selbst, sondern durch die sog. phosphatische Säure bewirkt werde. Dem hatte Pollaci widersprochen. Corne bestätigt [1]) indess nach weitern Versuchen seine frühere Ansicht.

Es ergibt sich aus denselben, dass der Phosphor allein auf Jodatlösung gar nicht einwirkt, dass aber, wenn freier Sauerstoff zugegen ist, dieser zuerst eine niedere Oxydationsstufe des Phosphors erzeugt, welche dann das Jodat reducirt.

Phosphorwasserstoff wird von concentrirter Schwefelsäure absorbirt, bei fortgesetztem Zuleiten findet Erhitzung statt, welche die Entzündung des Gases zur Folge haben kann. Wird die Säure abgekühlt, so findet Reduction zu schwefliger Säure statt unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel. (W. R. H. [2]).

Jodphosphonium. K. Lissenko [3]) ist der Ansicht, dass die Bildung des Jodphosphoniums bei der Zersetzung von Jodphosphor durch Wasser auf der Einwirkung von Jodwasserstoff auf unterphosphorige Säure beruhe.

Diese Auffassung wird durch folgenden Versuch unterstützt. Durch Sättigung abgekühlter, geschmolzener unterphosphoriger Säure mit Jodwasserstoff entsteht ein Product, welches beim Erwärmen im Kohlensäurestrom das nicht selbstentzündliche PH^3, ferner Jodphosphonium und HJ liefert, während Phosphorsäure zurückbleibt. Der bei der Einwirkung des Wassers auf Jodphosphor bleibende, orangerothe Rückstand nähert sich in seinen Eigenschaften dem gelben Wasserstoffphosphor, denn er entwickelt im Kohlensäurestrom bei 70° ein Silberlösung reducirendes Gas, löst sich fast ohne Rückstand in erwärmter Kalilauge und wird durch rauchende Salpetersäure entzündet.

Phosphoroxychlorid wird leicht gebildet durch Behandlung von Phosphorchlorür mit Ozon. Dabei findet Temperaturerhöhung statt. Die Bildung ist der des Phosphorchlorids aus Phosphorchlorür durch Addition von Chlor ähnlich und spricht für die Fünfwerthigkeit des Phosphors im Phosphorchlorid. (Ira Remsen [4]).)

Phosphorchlorobromide. Die von Prinvault und Michaelis unter anderen Chlorbromiden des Phosphors dargestellten Verbindungen PCl^3Br^8; PCl^3Br^4; PCl^2Br^7 betrachtet Michaelis als Molecular-Verbindungen von Chlorobromiden des fünfwerthigen Phosphors mit Brom. Die von Michaelis hierfür gegebenen Gründe

---

1) Journ. Pharm. Chim. [4], **24**, 216. C.-Bl. 1876, 690.
2) Ch. News. **34**, 14.
3) Berl. Ber. **9**, 1313.
4) Sill. americ. J. **11**, 365; Berl. Ber. **9**, 1872.

wurden von A. Geuther [1]) als nicht stichhaltig angesehen, und dann überhaupt bestritten, dass man im Gegensatz zu chemischen Verbindungen von Molecularverbindungen sprechen dürfe. Die seitherige Unterscheidung hängt eng mit der Annahme bestimmter Valenz der Elemente zusammen und lässt sich beseitigen, sobald man wechselnde Valenz annimmt. Die erwähnten Phosphorverbindungen sind als Doppelverbindungen von Bromchlorid, BrCl, mit PBr^5 resp. PCl^2Br^3 aufzufassen; das Brom ist dann theils drei-, theils einwerthig.

Phosphoroxybromchlorid, $POBrCl^2$, von Menschutkin durch Einwirkung von Brom auf Aethylphosphorigsäurechlorür erhalten, zeigt nach E. Chambon [2]) keinen constanten Siedepunkt.

Es könnte ein Gemenge von Oxybromid und Oxychlorid sein, doch lassen sich diese Verbindungen leicht durch Destillation trennen. Dass das Oxybromchlorid bei lang andauerndem Rectificiren in der That langsam zersetzt wird, konnte constatirt werden und ebenso, dass es beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 150° zum grossen Theil in Oxychlorid und Oxybromid zerfallen war.

Alkohol wirkt auf das Oxybromchlorid in der Art ein, dass vorzugsweise Brom durch Aethoxyl ersetzt wird.

Versuche aus phosphoriger Säure und Phosphoroxybromchlorid ein Phosphorbromchlorür $PBrCl^2$ zu erhalten führten nicht zum Ziel, da PBr^3 und PCl^3 entstanden. Das Phosphorbromchlorür scheint daher überhaupt nicht existenzfähig zu sein.

Ueber Phosphorpentafluorid berichtete T. E. Thorpe [3]) ausführlicher. Wird Arsentrifluorid mit Phosphorpentachlorid zusammengebracht, so entweicht Phosphorpentafluorid als ein an der Luft rauchendes Gas, und es hinterbleibt das flüssige Arsentrichlorid. Das Gas löst sich leicht in Wasser zu einer Glas äzenden Flüssigkeit, welche die Reactionen der Flusssäure gibt. Die Dampfdichte des Gases entspricht der Formel PFl^5. Es ist farblos, riecht stechend; ist 4 ½mal schwerer als Luft. Bei 12 Atmosphären Druck und 7° Temperatur konnte es nicht zur Flüssigkeit verdichtet werden. Electrische Funken zerlegen das Gas nicht, auch wenn es mit Sauerstoff oder Wasserstoff gemengt ist. Mit Ammoniak entsteht eine feste gelblichweise Verbindung, $2PFl^5 \cdot 5NH^3$, welche sich in Wasser fast vollständig löst.

Das Gas wird zur Gewinnung kohlenstoffhaltiger Fluoride geeignet sein.

Phosphor und Metalle. H. de Ruolz-Montchal

1) Jen. Zeitschr. **10**, Suppl. II. 128.
2) Jen. Zeitschr. **10**, Suppl. II. 92.
3) Ann. Ch. **182**, 201. R. Soc. Proc. **25**, 122.

und de Fontenay[1]) beanspruchen die Priorität für die Einführung des Phosphors in die Fabrikation von Metalllegirungen oder einzelner Metalle. Vff. beschrieben ferner die Eigenschaften eines 9 Proc. Phosphor haltenden Kupfers, welche Masse sich leicht giessen lässt und zu Glocken sehr geeignet erscheint. Durch Verminderung des Phosphorgehalts gewinnt man ein zum Sandguss fähiges Kupfer, welches für viele Zwecke dem reinen Kupfer gleichgestellt werden kann und auch dessen Aussehen zeigt. Der Bronze setzen die Vff. 3 ⁰/₀₀ Phosphor zu und erhöhen deren Härte hierdurch bedeutend.

F. A. Abel[2]) studirte die Eigenschaften der Verbindungen des Phosphors mit Kupfer hinsichtlich ihrer Härte, Widerstandsfähigkeit u. s. f. Nachträglich[3]) bemerkt er, dass schon im Jahre 1849 Parker die Vortheile, welche die Anwesenheit des Phosphors im Kupfer mit sich bringt, erkannt habe, wenngleich er diese Wirkung der reducirenden Kraft des Phosphors zuschrieb.

Unterphosphorige Säure. Phosphorige Säure. Die Angabe J. Thomsen's[4]), dass unterphosphorige Säure, wenn sie in einer Platinschale allmählig auf 110° und dann 10 Minuten lang auf 130° erhitzt wird, nach dem Abkühlen unter 0° in »grossen Blättern« krystallisirt, ist nach den Beobachtungen von Geuther und A. L. Ponndorf[5]), darum incorrect, weil beim Erhitzen über 110° die unterphosphorige Säure bereits unter Phosphorwasserstoffentwicklung in phosphorige Säure übergegangen ist.

Zur Kenntniss der unterphosphorigen Säure lieferte A. L. Ponndorf[6]) einige Beiträge. Zunächst untersuchte er das Verhalten jener Säure zu kräftig reducirenden Substanzen. Trockenes Jodwasserstoffgas über unterphosphorige Säure geleitet, bewirkt lebhafte Erhitzung und Sublimation von Jodphosphonium. Der dickflüssige, durch Phosphor gelblich gefärbte Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Bleicarbonat behandelt, wodurch ausser etwas Jodblei vorzüglich phosphorigsaures Blei gebildet wurde. Die unterphosphorige Säure war also durch Jodwasserstoff in Phosphorwasserstoff, der dann in Jodphosphonium überging, und phosphorige Säure zerlegt worden.

Chlorwasserstoff übt selbst bei 100° keine wesentliche Zersetzung aus.

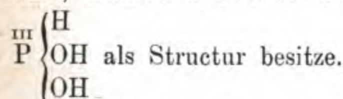
Schwefligsäure-Anhydrid zersetzt sich mit unterphosphoriger Säure alsbald unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von phosphoriger Säure: $2PO^2H^3 + SO^2 = 2PO^3H^3 + S$. Dabei ent-

1) Compt. rend. **83**, 783.
2) Ch. Soc. J. **18.** Sept. 1865.
3) Compt. rend. **83**, 1089.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 41.
5) Jen. Zeitschr. **10**, Suppl. II, 49, Anm.
6) Jen. Zeitschr. **10.** Suppl.heft II, 45.

wickelt sich auch Schwefelwasserstoff, was als Folge der Einwirkung des Schwefels auf die unterphosphorige Säure anzusehen ist, da diese Körper bei 100° nach der Gleichung $6PO^2H^3 + 8S = 3H^2S + 4PO^3H^3 + P^2S^5$ lebhaft auf einander einwirken. Auch die phosphorige Säure wird noch weiter, wenn auch sehr langsam, durch SO^2 oxydirt, indem bei 74° Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Phosphorsäure erfolgt. Die bei obigem Versuch beobachtete Schwefelwasserstoffentwicklung kann auch durch die Einwirkung von PH^3, welcher beim Erhitzen aus unterphosphoriger Säure entwickelt wird, auf Schwefel erfolgt sein, da beide Körper nach der Gleichung $2PH^3 + 8S = 3H^2S + P^2S^5$ auf einander einwirken.

Nascirender Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure oder Natriumamalgam und Wasser wirkt auf unterphosphorige Säure nicht ein.

Zur Beurtheilung der Constitution der unterphosphorigen Säure versuchte Vf. basische Salze herzustellen und erhielt durch längeres Kochen der Lösung des unterphosphorigsauren Blei's mit Bleihydroxyd ein gelbgraues, krystallinisches Pulver dessen Zusammensetzung der Formel $(PO^2H)^2Pb \cdot (PbOH)^2$ etwa entspricht. Das Salz schwärzt sich bei 150°, wahrscheinlich in Folge von Suboxydbildung. Die Existenz dieses basischen Salzes erkläre vollkommen die Constitution der unterphosphorigen Säure, welche demnach keinen fünf-, sondern dreiwerthigen Phosphor enthalten müsse und


$\overset{III}{P}\begin{cases} H \\ OH \\ OH \end{cases}$ als Structur besitze.

Verschiedene Versuche, einen Aethyläther der unterphosphorigen Säure zu erhalten, schlugen fehl. Jodäthyl wirkte bei 190° nicht auf unterphosphorigsaures Barium; mit dem Bleisalz auf 170° erhitzt entstand eine geringe Menge eines öligen Products und Phosphorwasserstoffentwicklung, welche wohl durch Zersetzung eines intermediär auftretenden Aethers der unterphosphorigen Säure bedingt sein dürfte.

Schwefeläthyl wirkte bei 150° nicht auf das Bleisalz der Säure ein. Jodäthyl und unterphosphorigsaures Natrium blieben gleichfalls bei 160° ohne Einwirkung. Ebenfalls erfolglos waren Versuche aus Alkohol, Schwefelsäure und dem Natriumsalz, oder durch Einwirkung von Phosphor oder zweifach-Jodphosphor auf Natriumalkoholat den Aethyläther der unterphosphorigen Säure darzustellen.

Phosphorigsäureäther und Phosphorchlorür wirken nach E. Chambon [1]) zuerst nach der Gleichung

1) Jen. Zeitschr. **10.** Suppl.heft II, 97 u. f.

$P(OC^2H^5)^3 + 2PCl^3 = 3P\begin{cases}OC^2H^5\\Cl^2\end{cases}$ aufeinander ein. Indess tritt bald Phosphorausscheidung und Entwicklung von Chloräthyl ein; auch Phosphoräthoxylchlorid $P(OC^2H^5)Cl^2$ und Aetherphosphorsäure konnten nachgewiesen werden. Auf das zunächst gebildete Aethoxylchlorid wirkt also der Phosphorigsäureäther noch weiter ein, denn, wie ein directer Versuch ergab, setzen sich diese Körper um in Phosphor, Aetherphosphorsäure und Chloräthyl.

Phosphorigsäureäther wirkt auf phosphorige Säure bei 200° nicht ein. Wäre die Constitution des Aethers $\overset{V}{P}O(OC^2H^5)^2C^2H^5$, so hätte die phosphorige Säure eine Reduction desselben zu $P(OC^2H^5)^2C^2H^5$ veranlassen sollen, was nicht geschehen ist.

Phosphoräthoxylchlorid und phosphorige Säure zersetzen sich nach der Gleichung

$3P\begin{cases}OC^2H^5\\Cl^2\end{cases} + 7P(OH)^3 = 6PO^4H^3 + 4P + 3C^2H^5Cl + 3HCl$. Auch Diess spricht gegen $\overset{V}{P}O\begin{matrix}\leqslant Cl^2\\ \diagdown C^2H^5\end{matrix}$ als Constitutiondes Chlorids, da sonst die phosphorige Säure nothwendig daraus $\overset{III}{P}Cl^2\text{-}C^2H^5$ und Phosphorsäure hätte bilden müssen, was nicht der Fall war.

Phosphoräthoxylchlorid und Phosphorchlorür wirken bei 160° nicht aufeinander, nur zersetzt sich ersteres bei dieser Temperatur in Chloräthyl, Phosphor, Phosphorchlorür und Phosphorsäure-Anhydrid. Sonnenlicht scheint ähnlich zu wirken.

Phosphoroxy-Aethoxylchlorid, $PO(OC^2H^5)Cl^2$, zerfällt bei 160° in Phosphoroxychlorid, Chloräthyl und Phosphorsäureanhydrid.

Phosphorsäureäther und Phosphoroxychlorid vereinigen sich bei 110° im zugeschmolzenen Rohr zu dem bei 167° siedendem Phosphoroxy-Aethoxylchlorid.

Die vorstehend erwähnten Versuche interpretirte A. Geuther [1]) hinsichtlich der zulässigen theoretischen Schlussfolgerungen und stellte in Gemeinschaft mit O. Hergt zahlreiche, hierauf bezügliche Versuche an. Der beschränkte Raum verbietet ein Eingehen in diese in engem Zusammenhang stehenden Untersuchungen. Geprüft wurde das Verhalten des Phosphoräthoxylchlorids zu Phosphorpentachlorid und -pentabromid; des Phosphorigsäureäthers zu Phosphorpentachlorid; des Phosphoroxy-äthoxylchlorids zu Phosphorpentabromid. Ferner wird die Einwirkung der phosphorigen Säure auf PCl^3, $POCl^3$, $POBrCl^2$ und PCl^5 besprochen; weiterhin das Verhalten der Unterphosphorigen Säure zu PCl^3, $POCl^3$ und

---

1) Jen. Zeitschr. **10.** Suppl. II. 104.

PCl^5 und die Einwirkung der *Orthophosphorsäure* auf PCl^3, $POCl^3$ und PCl^5.

In einem folgenden Abschnitt seiner Arbeit discutirt A. *Geuther* die *Constitution der phosphorigen* und der *unterphosphorigen Säure* und tritt dabei der Ansicht A. *Michaelis* entgegen, welcher der phosphorigen Säure die Constitution $O\overset{v}{P}H(OH)^2$ zuschreibt. *Geuther* sucht nachzuweisen, dass die für letztere Formel gegebenen Beweise keine zwingenden sind und dass die Annahme trivalenten Phosphors und die Constitution $P(OH)^3$ die Wahrscheinlichkeit für sich habe. Die Schwierigkeit, dreibasische Salze herzustellen führt *Geuther* in Rücksicht auf das ähnliche Verhalten der Borsäure und Phosphorsäure zu dem allgemeinen Satz: »Die Neigung mehrbasischer Säuren ihren Hydroxylwasserstoff gegen Metalle auszuwechseln, nimmt in dem Maase ab, wie sich die Anzahl der Hydroxylgruppen durch ihren Uebergang in Metalloxylgruppen vermindert.«

Auch bezüglich der *unterphosphorigen Säure* nimmt *Geuther* an, unter Bezug auf analoge Processe bei Borverbindungen, dass auch bei jener Säure aus der Unmöglichkeit allen Hydroxylwasserstoff durch Metalle zu ersetzen, kein berechtigter Schluss auf die Pentavalenz des Phosphors in der unterphosphorigen Säure gezogen werden könne.

K. *Kraut* [1]) ist der Ansicht, dass bei der Analyse der Phosphite keine Rücksicht auf einen Gehalt an Phosphaten genommen worden sei und daher die seitherige Formel der phosphorigsauren Salze nicht richtig sein könne. C. *Rammelsberg* [2]) hat die betreffenden Versuche wiederholt und ist von deren Richtigkeit überzeugt, die Formel des phosphorigsauren Bariums ist hiernach nicht $Ba^2H^4P^2O^7$, sondern $BaHPO^3$. Kraut's Mittheilung hat also das Verdienst, einen lange bestandenen Irrthum aufgedeckt zu haben. Die richtigen Formeln sind daher:

Phosphorige Säure: HH^2PO^3,

Phosphorigsaure Salze: $H\overset{I}{R}{}^2PO^3$ und $H\overset{II}{R}PO^3$,

Unterphosphorige Säure: H^2HPO^2,

Unterphosphorigsaure Salze: $H^2\overset{I}{R}PO^2$ und $H^4\overset{II}{R}P^2O^4$.

Ad. *Wurtz* [3]) hat neuerdings seine früheren Untersuchungen über Phosphite wieder aufgenommen.

Calciumphosphit wurde erhalten durch Neutralisiren von phosphoriger Säure mit Ammoniak und Fällen mit Calciumchlorid;

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 22.
2) Berl. Ber. **9**, 1577.
3) Compt. rend. **83**, 937.

es besitzt die Formel $CaHPO^3$. Die zuerst gebildeten Antheile des Niederschlags wurden besonders geprüft und erwiesen sich als frei von Phosphat.

Bariumphosphit, $BaHPO^3$, wurde analog dem Calciumsalz erhalten.

Saures Bariumphosphit, $BaH^4P^2O^6+2H^2O$, entsteht beim Neutralisiren von phosphoriger Säure mit Barytwasser oder Bariumcarbonat bis ein Niederschlag sich auszuscheiden beginnt; Filtriren und Abdampfen im Vacuum. Es bildet harte Körner und biegsame Nadeln. Dreissig Stunden im Vacuum getrocknet besass das Salz die Zusammensetzung $BaH^4P^2O^6$.

Phosphorsäure. Die Darstellung von Phosphorsäure aus Phosphor und Salpetersäure im Grossen ist mit vieler Gefahr verknüpft. G. F. H. Markoe[1]) empfiehlt folgende Vorschrift als in jeder Hinsicht den seitherigen Methoden überlegen. Benutzt werden: 1 Thl. Phosphor, 6 Thle. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew., 1 Thl. Wasser und Brom (oder Bromwasserstoffsäure) in genügender Menge.

Die Ingredienzen, ausser dem Brom, werden in eine doppelt so grosse Flasche gebracht als zur Aufnahme des Materials nöthig wäre; man setzt dann einen Trichter in den Flaschenhals. In das Gefäss kommen einige Tropfen Brom, worauf der Trichter durch einen kleineren, umgekehrten geschlossen wird. Man leitet die Operation so, dass die Trichter nicht heiss werden. Anfangs steht die Flasche in kaltem Wasser; lässt die Reaction nach, so kann man Wärme einwirken lassen. Vortheilhaft ist es, einige Körnchen Jod zuzusetzen. Zunächst bildet sich aus Phosphor und Brom: Phosphorpentabromid, welches alsbald durch Wasser zersetzt wird in Phosphorsäure und Bromwasserstoff. Letztere wird durch die Salpetersäure oxydirt; es entsteht Stickoxyd, welches entweicht und Brom, das von Neuem seine Wirksamkeit beginnt. Ganz unbedeutende Mengen des Brom können sehr viel Phosphorsäure erzeugen, da der Bromverlust nur sehr gering ist. — Sobald der Phosphor völlig gelöst ist, wird die Flüssigkeit in einer Porzellanschale von überschüssiger Salpetersäure durch Verdampfen befreit und das syrupdicke Product bis zur gewünschten Stärke verdünnt.

Nachweis der Phosphorsäure. Zum Nachweis geringer Mengen freier Phosphorsäure empfiehlt F. Selmi[2]) ein wenig der Flüssigkeit am Platindrath in die Wasserstoffflamme zu bringen. Es tritt grüne Färbung ein. Salze geben die Reaction erst nach Zusatz von Schwefelsäure.

---

1) Arch. Pharm. [3], **9**, 531 aus Proc. of the Americ. Pharm. Associat. 1875.

2) Gaz. ch. it. **6**, 34. Ausz. Berl. Ber. **9**, 344.

Die alkalimetrische Bestimmung der Phosphorsäure und der alkalischen Phosphate führt Richard Maly [1]) in der Art aus, dass die Phosphatlösung in einem Kolben mit Natronlauge versetzt und durch einen Indicator, am besten Corallin gefärbt wird. Dann fügt man Clorbarium zu, kocht und titrirt mit 1/4 oder 1/2 Normal-Salzsäure zurück.

Die seitherige Ansicht, dass die quantitative Fällung der Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammonium in Folge der Anwesenheit von Kieselsäure ungenau werde, ist nach E. H. Jenkins [2]) nicht richtig. Unter gewöhnlichen Umständen sei es nicht nöthig die Kieselsäure zuvor abzuscheiden. Analytische Belege sind angeführt.

Um die Phosphorsäure in Knochen zu bestimmen wird vorgeschlagen, die Knochen in Salzsäure aufzulösen, etwas Citronensäure zuzusetzen um die Fällung des Eisens und des Aluminiums zu verhindern, und die Phosphorsäure mit schwefelsaurem Magnesium und Ammoniak als phosphorsaures Ammonium-Magnesium zu fällen (A. H. Chester [3]).

Arsen. Die Bestimmung des Arsens auf maassanalytischem Wege wird von P. Champion und H. Pellet [4]) durch folgende Reactionen ausgeführt.

1. Ueberführung des Arsens in Sulfür.
2. Lösung des Sulfürs in Ammoniak und Uebersättigung mit Essigsäure.
3. Titrirung des Arsens durch Jod bei Gegenwart von Stärke.

Auf diese Reactionen gründete sich auch eine von Mohr mitgetheilte Bestimmungsmethode nach Graeger, welche jedoch Schwierigkeiten bietet und ungenaue Resultate gibt, Das Verfahren der genannten Autoren soll sehr genau sein. Bezüglich der speciellen Ausführung, müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Ermittelung des Arsens in Vergiftungsfällen. Die von der Ermittelung und Bestimmung des Arsens in Vergiftungsfällen handelnde ausführliche Arbeit A. Gautier's [5]) haben wir früher erwähnt [6]).

Crommydis [7]) theilte einige sehr exacte Resultate über die Bestimmung des Arsens nach dem Verfahren von Gautier mit. (Directe Wägung des im Marsh'schen Apparat enthaltenen Arsenspiegels.)

Bei Anwesenheit von organischen Stoffen müssen diese mehrmals mit Salpetersäure behandelt und calcinirt werden; zuletzt ist

1) Z. anal. Ch. **15**, 417.
2) J. pr. Ch. **13**, 237. Sill. americ. J. **11**, 204.
3) Americ. Chem. **6**, 281.
4) Bull. soc. chim. **26**, 541.
5) Ann. chim. phys. [5], **8**, 384.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 25.
7) Bull. soc. chim. **25**, 348.

indess Digestion mit dieser Säure ohne Calcination vorzunehmen, damit nicht ein Theil des Arsens im kohligen Rückstand als Sulfür verbleibt.

Ueber die Art in welcher gerichtlich-chemische Untersuchungen auf Arsenik zu führen sind, gab Ch. Brame [1]) einige Notizen.

Sulfüre des Arsens. L. F. Nilson [2]) hat seine früheren Untersuchungen [3]) über die Sulfüre des Arsens in ausführlicher Weise fortgesetzt. Zunächst wurde das Verhalten des Arsentrisulfids, As^2S^3, beim Kochen mit den Lösungen kohlensaurer Alkalien geprüft. Beim Auflösen des Trisulfids in siedender Sodalösung treten folgende Producte auf: Kohlensäure; Schwefelwasserstoff; Arsenbisulfür, As^2S^2, saures Natriumsulfarsenit, $Na^2S{\cdot}3As^2S^3 + 8H^2O$; trisulfarsensaures Natrium $Na^2O{\cdot}2(As^2S^3O^2) + 7H^2O$; Natriumsulfarseniat $3Na^2S{\cdot}As^2S^5 + 15H^2O$; arsensaures Natrium und saures Natriumcarbonat. Das trisulfarsensaure Natrium ist ein seither noch nicht dargestellter, in granatrothen, sechseitigen Tafeln krystallisirender Körper. Vf. versucht für die Bildung jener verschiedenartigen Producte eine Erklärung zu geben.

Mit kochender Lösung von Kaliumcarbonat liefert Arsentrisulfid ganz dieselben Producte bis auf trisulfarsensaures Salz, welches durch disulfarsensaures Kalium ersetzt ist.

Vf. wendet sich dann zur Darstellung und genaueren Beschreibung der Sulfarsenite des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Bariums, Strontiums, Calciums und Magnesiums, indem er die unvollständigen Beobachtungen früherer Forscher ergänzt und berichtigt.

In einem weiteren Abschnitt seiner Arbeit beschreibt L. F. Nilson [2]) die Darstellung des Arsenpentasulfids durch Zerlegung des Natriumsulfarsenats mit Salzsäure; letzteres Salz selbst wurde durch Behandlung des entsprechenden Sauerstoffsalzes mit Schwefelwasserstoff gewonnen. Aus den Reactionen des Pentasulfids scheint hervorzugehen, dass in demselben 2 Schwefelatome weniger stark gebunden sind als die übrigen, da das Pentasulfid grosse Neigung zeigt in Trisulfid und freien Schwefel zu zerfallen.

Ferner sind Sulfarsenate des Kaliums, Natriums, Ammoniums, ein Bariumsulfarseniat-arsenit (durch Lösen von Arsenpentasulfid in Bariumhydrosulfid erhalten), Strontiumsulfarsenat, Calciumsulfarsenat und Magnesiumsulfarsenat beschrieben.

Das schwarze Schwefelarsen von Berzelius ist nur

1) Compt. rend. **82**, 986.
2) J. pr. Ch. **14**, 1, 145.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 26. J. pr. Ch. **12**, 295.

ein zufälliges Gemenge von Arsen und Schwefelarsen und auch die von Berzelius beschriebene schwefelreiche Verbindung As^2S^{18} wird nur ein mit Pentasulfid verunreinigter Schwefel gewesen sein; gleiches gilt von Kühn's As^2S^{10}.

Arsenhaltige Bronzen. H. Spirgatis [1]) analysirte einige Arsen haltige antike resp. altpreussische Bronzen. Der Arsengehalt beträgt 0,12; 3,52; 0,96 und 0,32 Proc.

Antimon. Krystallform. Antimonkrystalle, welche bei Hüttenprozessen entstanden waren, hat H. Laspeyres [2]) krystallographisch untersucht.

Antimonwasserstoff ist von Francis Jones [3]) näher untersucht worden. Es ist ihm nicht gelungen die Verbindung rein, d. h. frei von Wasserstoff zu erhalten, obgleich er nach sämmtlichen bekannten Methoden arbeitete. Antimonwasserstoff ist nach F. J. etwas löslich in Wasser und zwar lösen sich 4,12 CC im Liter Wasser von 10,5° C. Der braunschwarze, ungemein oxydirbare Körper, der sich abscheidet beim Einleiten von Antimonwasserstoff in Kali- oder Natronlauge, soll nach der Formel $SbOH^3$ oder Sb^2O zusammengesetzt sein. Die Analyse des Gases, welche in der Weise ausgeführt wurde, dass man das Gas durch den Induktionsfunken zersetzte und dabei die Menge des ausgeschiedenen Antimons und die Volumvermehrung bestimmte, führte zu der Formel SbH^3, zeigte aber auch, dass selbst das reinste Antimonwasserstoffgas, welches man bis jetzt dargestellt hatte, immer noch vorwiegend aus Wasserstoff besteht. Interessant ist die beobachtete Einwirkung des Schwefels auf SbH^3 im Sonnenlicht. Beide Stoffe setzen sich nach der Gleichung: $2SbH^3 + 6S = Sb^2S^3 + 3H^2S$ um. Bekannt ist jedoch, dass $2SbH^3 + 3H^2S = Sb^2S^3 + 6H^2$. Auch Schwefelverbindungen, wie CS^2 Mercaptan u. s. w. werden von SbH^3 zersetzt. Im Zusammenhang mit diesen Beobachtungen berichtet F. J. über die Wirkung von AsH^3, PH^3 und NH^3 auf Schwefel im Sonnenlicht, die im Wesentlichen eine analoge, wenn auch lange keine so energische ist. Auf das Verhalten des SbH^3 gegen Schwefel gründet F. J. eine Methode zur Nachweisung von SbH^3. Er tränkt Papier mit einer Lösung von S in CS^2 und exponirt dieses dann den Gasen in welchen SbH^3 nachgewiesen werden soll. Es gelang ihm der Nachweis von SbH^3 aus 0,000003 Gr. Antimon im Wasserstoffentwicklungsapparat. AsH^3 störte diese Reaction nicht wesentlich.

Antimontrijodid, SbJ^3, dessen Darstellung R. W. Emerson Mac Ivor [4]) genauer beschreibt, schmilzt bei 164,4° zu einer

1) Ann. Ch. **181**, 394.
2) N. J. Min. 1876, 430.
3) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 641.
4) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 328; s. auch Jahresber. f. r. Ch. 1875, 27.

rothen, leicht beweglichen Flüssigkeit und siedet bei beträchtlich höherer Temperatur unter Bildung eines orangefarbenen Dampfes, der sich an einer kalten Fläche zu dünnen, durchsichtigen, glänzendrothen, hexagonalen Tafeln verdichtet. Die Gegenwart von Luft bei dieser Sublimation veranlasst eine theilweise Zersetzung, Bildung von freiem Jod und Antimonoxyjodid. In reinem Sauerstoff verbrennt der Dampf von SbJ^3 zu Sb^2O^3 und Jod. SbJ^3 ist löslich in siedendem Benzol und krystallisirt daraus beim Erkalten in rothen Tafeln, löslich in CS^2, nahezu unlöslich in $CHCl^3$, unlöslich in CCl^4 und Terpentinöl. C^2Cl^6 wirkt selbst bei 250° nicht auf SbJ^3. Antimontrijodid ist leicht löslich in wässriger Jodwasserstoffsäure; die Lösung gibt mit Wasser verdünnt einen gelben Niederschlag von Antimonoxyjodid. Die Lösung von SbJ^3 in kalter, rauchender Salzsäure gibt ebenfalls mit Wasser einen gelben Niederschlag. Hat man die salzsaure Lösung jedoch nur kurze Zeit erwärmt, so entsteht mit Wasser ein weisser Niederschlag von SbOCl. Kalte conc. Schwefelsäure wirkt nicht ein, beim gelinden Erwärmen bildet sich aber Jod und schwefelsaures Antimonoxyd. HNO^3 (spec. Gew. 1,5) gibt freies Jod und Sb^2O^3. Absoluter Alkohol und wasserfreier Aether zersetzen SbJ^3 theilweise zu Antimonoxydjodid. Chlor und Brom wirken ziemlich heftig; es entstehen $SbCl^3$ oder $SbBr^3$ und JCl oder Bromjod. Wird SbJ^3 mit geschmolzenem JCl erhitzt, so entstehen $SbCl^3$ und freies Jod. Die Zusammensetzung des oben erwähnten Antimonoxyjodids entspricht der Formel $Sb^4J^2O^5$. Dasselbe löst sich langsam in einer heissen Lösung von Weinsäure.

Kermesbildung. Die von Terreil veröffentlichte Beobachtung, wonach Kaliumcarbonat unfähig zur Kermesbildung sei [1]), war von Weppen [2]) bestritten worden. Terreil [3]) bleibt indess bei seiner Angabe und behauptet, W. habe mit natriumhaltigen Reagentien gearbeitet.

Stibnit entwickelt nach William Skey [4]) mit Zink und Salzsäure Antimonwasserstoff; Misspickel bei gleicher Behandlung Arsenwasserstoff. Diese Reactionen könnten als Erkennungsmittel der Erze dienen.

Wismuth. Reindarstellung. Die Methoden zur Reindarstellung des Wismuths prüfte Hans Thürach [5]) und fand, dass ¼stündiges Schmelzen des unreinen Wismuths unter einer Decke von Kaliumchlorat und sehr wenig (2—5 Proc.) Natriumcarbonat der beste Weg sei, um reines, absolut eisenfreies Wismuth zu er-

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 44.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 27.
3) Bull. soc. chim. **25,** 98.
4) Ch. News. **34,** 147.
5) J. pr. Ch. **14,** 309.

zielen. Durch Fällung einer schwach sauren Wismuthnitratlösung mit nicht zu viel Oxalsäure entsteht ein weisser Niederschlag von Oxalat, welches eisenfrei ist, wenn es alsbald abfiltrirt wird. Beim Glühen hinterlässt das Product gleichfalls reines metallisches Wismuth.

Wismuthchlorid und Natriumhyposulfit. A. Carnot [1]) theilt mit, dass auf Zusatz von Natriumhyposulphit zu Wismuthchloridlösung eine gelbe, durch Wasser nicht fällbare Flüssigkeit entstehe. Dieselbe zersetzt sich allmählig, rascher bei erhöhter Temperatur unter Abscheidung von Wismuthsulfid und Bildung von Sulfat. Zusatz von Alkohol bewirkt keine Fällung, während Natriumhyposulfit für sich allein darin fast unlöslich ist. In der alkoholischen Lösung bewirken Kaliumsalze, excl. Kaliumsulfat, sofort einen gelben Niederschlag, während die Salze des Natriums, Lithiums, Ammoniums, Calciums, Magnesiums, Aluminiums, Eisens etc. und die übrigen häufiger gebrauchten Metalle keine Fällung veranlassen. Die alkoholische Flüssigkeit kann somit als scharfes Reagenz auf Kaliumsalze dienen, wobei Sulfate zuvor in Chlorid verwandelt worden sein müssen.

Der mit Kaliumsalzen gebildete gelbe Niederschlag ist leichtlöslich in Wasser; aus der grünlichen Lösung wird er durch Alkohol wieder ausgefällt. In feuchtem Zustand zersetzt er sich rasch, ist aber trocken sehr beständig und bildet ein krystallinisches Pulver. Mit Hülfe des Dialysators wurden gelbgrüne, prismatische Krystallnadeln erhalten, deren Formel $BiK^3(S^2O^3)^3 + H^2O$ ist.

M. Pattison Muir [2]) hat einige Wismuthverbindungen untersucht. Wismuthtrichlorid bereitet er durch Ueberleiten trockenen Chlorgases über gepulvertes Wismuth und erhält die Verbindung in Form eines schön krystallisirten Sublimats. Wird $BiCl^3$ in einem Strom trockenen Wasserstoffs gelinde erhitzt, so entsteht eine schwarze Substanz (wahrscheinlich $BiCl^2$), welche jedoch in Folge weiteren Erhitzens ein weisses Sublimat von $BiCl^3$ gibt, während ein Rückstand von metallischem Wismuth bleibt. — Wismuthtribromid entsteht unter lebhafter Wärmeentwicklung, wenn Brom in kleinen Portionen zu gepulvertem Wismuth gebracht wird. Es sublimirt zu goldglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 210 bis 215°. Beim Erhitzen in einem Strom trockenen Wasserstoffs wird es reducirt. Es verflüchtigt sich $BiBr^3$ und met. Bi bleibt zurück. Wasser zersetzt es unter Bildung von weissem, unlöslichem BiOBr. — Versuche ein chlorreicheres Chlorid als $BiCl^3$ darzustellen gaben kein Resultat, da Chlor weder von geschmolzenem $BiCl^3$ aufgenommen wurde und

1) Compt. rend. **83**, 338; Ch. News. **34**, 119.

2) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 144; **2**, 12. Ch. News. **33**, 199.

sich auch beim Ueberleiten von Chlorgas über eine zum Glühen erhitzte Mischung von BiOCl und Kohle nur $BiCl^3$ bildete. — Gleichzeitig neben $BiBr^3$ entsteht bei dessen Darstellung eine Substanz, welche sich nicht sublimiren lässt und ein hellgraues glänzendes Pulver darstellt, die sich als ein Oxybromid von der Formel $Bi^8Br^6O^{15}$ zu erkennen gab. M. P. M. betrachtet diese Substanz als eine Verbindung eines Oxydes Bi^2O^5 mit $BiBr^3$ und stellt die Formel $3Bi^2O^5+2BiBr^3$ dafür auf. Die Substanz ist krystallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in conc. HNO^3 unter Bildung von HBr, in verd. HNO^3 nur beim Erwärmen löslich. Verd. HCl löst sie leicht beim gelinden Erwärmen. Löst man das Oxybromid in Salzsäure, der einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt worden waren und giesst diese Lösung in Wasser, so entsteht ein weisser Niederschlag von der Formel $Bi^2O^3+2BiCl^3$; kocht man aber die Lösung vor dem Zusatz von Wasser, so erhält man nachher BiOCl. Im Löthrohrfeuer lässt sich das Oxybromid ein wenig verflüchtigen. Beim Erhitzen mit Kohle liefert es $BiBr^3$. Wasserstoff reducirt bei gelinder Wärme schliesslich zu met. Bi. Anfänglich bildet sich $BiBr^3$. — Die Einwirkung trockenen Ammoniaks auf gelinde erhitztes $BiBr^3$ lieferte drei Verbindungen. 1) Ein leicht flüchtiges, gelbes Pulver, $BiBr^3NH^3$, das sich in Salzsäure löst und aus dieser Lösung, zerfliessliche, gelbe, tafelförmige Krystalle, $BiBr^33NH^4Cl\ H^2O$, anschliessen lässt. 2) Einen scheinbar schwerflüchtigen olivengrünen festen Körper, $BiBr^32NH^3$, der in Salzsäure gelöst Krystalle $BiBr^32NH^4Cl\ 3H^2O$ gibt. 3) Einen aschgrauen krystallinischen, nicht schmelzbaren und nur im Löthrohrfeuer etwas flüchtigen Körper, wahrscheinlich BiN^2Br. Dieser löst sich nicht im Wasser und gibt erst beim Schmelzen mit KOH Ammoniak ab. — Wismuthoxyd Bi^2O^5 (Wismuthsäure) stellte M. P. M. durch Einleiten von Chlor in concentrirte Kalilauge, in welcher Wismuthhydroxyd suspendirt war, dar. Zur Reinigung wusch er den entstandenen chocolade-rothen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure (1 : 20) und dann mit siedendem Wasser, zuletzt erwärmte er noch mit conc. Salpetersäure und wusch erneut mit Wasser aus. Diese letztere Behandlung mit HNO^3 hatte den Zweck, eine kleine Menge KCl, die hartnäckig anhing, zu beseitigen. Die über Schwefelsäure getrocknete scharlachrothe Substanz hatte die Formel BiO^3H. Bei 120° verlor sie Wasser und ging in Bi^2O^5 über, ein dunkelrothes Pulver. Bereits bei 135° gab Bi^2O^5 ein Atom O ab und ging in hellbraunes Bi^2O^4 über, das jedoch erst über 225° in Bi^2O^3 sich verwandelte. Es gelang nicht, Salze dieser Wismuthsäure darzustellen, auch war das dunkelrothe Bi^2O^5 ohne jede Wirkung auf befeuchtetes Lackmuspapier. Zum Zweck der Controllirung einer Methode zur volumetrischen Bestimmung des Wismuths, die

M. P. M. angegeben hatte [1]), untersuchte derselbe das Verhalten der Wismuthnitratlösung gegen Kaliumdichromat und die Eigenschaften der entstehenden Niederschläge [2]). Eine möglichst neutrale Lösung von Wismuthnitrat mit neutr. chromsaurem Kalium versetzt, gibt einen gelben Niederschlag, der nach dem Waschen mit heissem Wasser und Trocknen bei 100° die Zusammensetzung entsprechend $Bi^2O^32CrO^3$ hat. Der gleiche Niederschlag entsteht auf Zusatz eines Ueberschusses von $K^2Cr^2O^7$. Wird der Niederschlag mit sehr verdünnter Salpetersäure einige Stunden gekocht, so geht er in ein scharlachrothes Salz von der Formel $Bi^2O^3CrO^3$ über; dasselbe besteht aus mikroskopischen Nadeln [3]). Wird dieses mit wenig concentrirter Salpetersäure gekocht, so löst es sich theilweise auf, theilweise verwandelt es sich in das kleinkrystallinische rubinrothe Salz $Bi^2O^34CrO^3H^2O$, das sich aus der Salpetersäure beim Abdampfen noch in kleiner Menge abscheidet. Die rubinrothen Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als monokline Prismen. Die salpetersaure Mutterlauge dieser Krystalle gibt mit Wasser einen gelben Niederschlag $Bi^2O^32CrO^3$. Ein Salz $Bi^2O^32CrO^3H^2O$ erhielt M. P. M., als er den gelben Niederschlag $Bi^2O^32CrO^3$ mit ganz verdünnter Salpetersäure einige Tage auf 60° erhitzte. Dabei war dieser in eine Masse glänzender orangerother Nadeln verwandelt worden, die bei 100° die Zusammensetzung entsprechend $Bi^2O^32CrO^3H^2O$ hatten. Dieses Salz scheint aus monoklinen Prismen zu bestehen, die im reflectirten Lichte canariengelb, im durchfallenden Lichte aber orangegelb aussehen.

Ausserdem erhielt derselbe Autor [4]) die Salze $(Bi^2O^3)^3(CrO^3)^7$ und $(Bi^2O^3)^5(CrO^3)^{11} \cdot 6H^2O$. Ersteres ist hellorange, letzteres ziegelroth. Durch Einwirkung des Broms auf Wismuthoxydul wurde die Verbindung $Bi^{11}Br^7O^{13}$ gewonnen. Wird trockenes Ammoniakgas über die Oxybromide $Bi^8Br^{16}O^{15}$ und BiBrO geleitet, so erhält man Wismuthmetall. Durch Einleiten von Chlorgas in siedende Kalilauge, in welcher Wismuthoxyd suspendirt war, konnte $Bi^2O^4 \cdot H^2O$ als braunes Pulver erhalten werden.

Basisches Wismuthperchlorat, $Bi(ClO^4)^3 \cdot Bi^2O^3$, erhielt M. Pattison Muir [5]) durch Erhitzen von Wismuthmetall mit Ueberchlorsäurelösung als eine weisse, amorphe Masse, welche unlöslich in Wasser ist, aber leicht löslich in Salz- und Salpetersäure.

---

1) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 483.
2) Ch. Soc. J. 1876, **2**, 15.
3) Es ist schwer verständlich, wie $Bi^2O^32CrO^3$ durch Behandlung mit verd. HNO^3, in $Bi^2O^3CrO^3$ übergehen soll. Ebenso ist die Angabe der Abhandl. durchaus unklar, dass das rothe Salz von Natronlauge theilweise gelöst, theilweise in gelbes Salz $Bi^2O^3CrO^3$ verwandelt werden soll.
4) Ch. News. **34**, 203.
5) Ch. News. **33**, 15.

Daubréit, ein neues Wismuthmineral, $(Bi^2O^3)^2BiCl^3$, wurde von Domeyko [1]) beschrieben. Härte = 2 bis 2,5; Dichte = 6,4 bis 6,5.

Bor. Bordiamant? Die durch Schmelzen von Aluminium mit Borsäure oder amorphem Bor erhaltenen Krystalle gelten seit der Arbeit Wöhler's und Saint-Claire-Deville's für krystallisirtes Bor. W. Hampe's [2]) neuere Untersuchung stimmt hiermit nicht überein. Die schwarzen, bei niedrigerer Temperatur gewonnenen Krystalle wurden in sorgfältigster Weise gereinigt; ihre Ausbeute betrug bei Anwendung von Aluminium und Borsäure auf 100 Gr. Aluminium etwa 2,5 bis 3 Grm. Aus Aluminium, Borsäure und Flussspath oder Kryolith, sowie durch Ueberleiten von Fluorborgas über geschmolzenes Aluminium wurden noch viel ungünstigere Resultate erzielt.

Die schwarzen Krystalle sind nicht wie die genannten Chemiker angaben quadratisch, sondern nach Bergrath von Groddeck monoklin. Die Krystalle erwiesen sich als Aluminiumbor AlB^{12}.

Die gelben Krystalle, welche man nach Wöhler und Sainte-Claire-Deville aus Aluminium und Borsäure in Kohletiegeln bei Nickelschmelzhitze erhält, stellte sich Vf. in grösserem Massstabe dar. Die honiggelbe Farbe ist ihnen eigenthümlich und rührt nicht von fremden Beimischungen her; die Krystallform ist, wie man auch früher annahm, als quadratisch bestimmt worden. Die Härte dieser sog. Bordiamanten ist grösser als die des Korund, aber etwas geringer wie die des Diamants. Die sehr gut stimmenden Analysen ergaben die Formel $C^2Al^3B^{48}$.

Da auch der früher für Bor gehaltene graphitartige Körper kein Bor, sondern nach Wöhler und Sainte-Claire-Deville als AlB^2 betrachtet werden muss, so ist mithin ein krystallisirtes Bor noch nicht bekannt.

Borchlorid. Dämpfe von Borchlorid greifen nach L. Troost und P. Hautefeuille [3]) glühendes Porzellan energisch an. Aluminiumoxyd zersetzt bei Glühhitze jene Dämpfe gleichfalls unter Bildung von Aluminiumborat und -chlorid, welches sich verflüchtigt. Kieselsäure gibt bei gleichem Verfahren Siliciumchlorid und Borsäure; Zirkonerde und Titansäure verhalten sich analog.

Um die Borsäure nachzuweisen wird vorgeschlagen, die fragliche Substanz mit Glycerin zu befeuchten und in die Flamme zu bringen. Das Glycerin verbrennt dann mit einer schönen grünen Flamme. Die Methode soll sehr empfindlich sein. (M. W. Gles [4]).)

1) Compt. rend. **82**, 922.
2) Ann. Ch. **183**, 75.
3) Ann. chim. phys. [5], **7**, 476.
4) Americ. Chem. **6**, 361.

Borax. Die antiseptischen Wirkungen des Borax hebt Schnetzler[1]) gegenüber derjenigen der Salicylsäure hervor und berichtet über die zufällige Conservirung einer Pferdeleiche, welche auf boraxhaltiger Erde trotz der Sonne Californiens nach 4 Monaten noch frisch erhalten war.

In einer Milchanstalt in Lodi (Italien) habe man sich zum Conserviren der Butter und des Käses statt der Salicylsäure, mit grossem Erfolg des viel billigeren Boraxes bedient.

Jod und Borax. Ueber die Einwirkung des Jods auf Boraxlösung wurde schon früher berichtet. (James Bottomley[2]).)

Silicium. Subfluorüre, Subchlorüre und Oxychlorüre des Siliciums wurden von L. Troost und P. Hautefeuille[3]) im Verlauf einer grösseren Untersuchung dargestellt, welche zunächst die scheinbare Flüchtigkeit des Siliciums in einer Atmosphäre von Siliciumfluorid und von Siliciumchlorid betrifft. Der Platzwechsel des Siliciums beim Erhitzen in diesen Gasen beruht auf der Bildung von Subfluorüren resp. Subchlorüren, welche die merkwürdige Eigenschaft zeigen, dass innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen die Dissociationstension rasch wächst, ein Maximum erreicht und dann wieder fällt, so dass jene Körper sich bei einer höheren Temperatur von Neuem bilden können, als diejenige ist, bei welcher sie sich zersetzten. — Beim öfteren Ueberleiten von Siliciumchlorid über geschmolzenes Silicium bei einer Temperatur etwas unter derjenigen, bei welcher Porzellan erweicht, bildet sich Siliciumbichlorür, welches bei 59° siedet, und Subchlorüre in gewisser Menge, von welchen durch fractionirte Destillation ein Protochlorür und ein Sesquichlorür isolirt werden konnten. Letzteres bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, deren Dichte bei 0° 1,58 ist; sie krystallisirt bei —14° und siedet zwischen 146 und 148°. Bei starkem Erhitzen des Chlorürs entzünden sich seine Dämpfe an der Luft. Unter der Rothglühhitze zerfällt die Verbindung in Silicium und Bichlorür, welche sich bei höherer Temperatur wieder zu Sesquichlorür vereinigen. Das Protochlorür besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Sesquichlorür; starken Säuren gegenüber scheint es die Rolle einer Basis zu spielen.

Siliciumsubfluorür wird in analoger Weise gewonnen und bildet ein weisses Pulver; wahrscheinlich ist es ein Sesquifluorür. Bei Einwirkung von Sauerstoff auf die erhaltenen Chlorüre und auf das bekannte Oxychlorür $Si^4O^2Cl^6$ wird das Chlor sehr leicht durch Sauerstoff ersetzt. Es wurde in solcher Weise das Oxychlorür $Si^4O^3Cl^5$

1) Compt. rend. **82**, 513.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 8. Pharm. Z. Russl. **15**, 583. Arch. Pharm. [3], **9**, 167.
3) Ann. chim. phys. [5], **7**, 452.

erhalten, eine bei 152 bis 154° siedende Flüssigkeit, deren Dampfdichte der gegebenen Formel entspricht. Weiter wurde durch fractionirte Destillation die Verbindung $Si^4O^4Cl^4$ isolirt, (Siedep. circa 200°) welcher der Dampfdichte (bei 440°) nach die Formel $Si^8O^8Cl^8$ zukommt. Das Oxychlorür $Si^4O^5Cl^3$ ist eine gegen 300° siedende Flüssigkeit; die Dampfdichte ergibt die vierfache Formel $Si^{16}O^{20}Cl^{12}$. Die Verbindung $Si^4O^6Cl^2$ siedet über 400° und wird bei 0° teigig. Ein viertes Oxychlorür Si^4O^7Cl ist fest und schmilzt auch bei 400° noch nicht. Das Oxychlorür $Si^4O^2Cl^2$ zerfällt bei Rothgluth in die condensirteren und an Sauerstoff reicheren Oxychlorüre, und in Bichlorür; also eine Condensation derjenigen mancher Kohlenwasserstoffe ähnlich. Aus dem Oxychlorür $Si^8O^8Cl^8$ und Alkohol wurde ein correspondirender Aether gewonnen, welcher ebenso wie die übrigen aus den Oxychlorüren gebildeten Aether durch Ammoniak in amidirte Verbindungen analog dem Oxalsäure-Aether übergehen.

Siliciumchloriddampf greift nach L. Troost und P. Hautefeuille [1]) glühendes Porzellan nicht an, glühende Thonerde und Zirkonerde bewirken jedoch Umsetzung; Titansäure bleibt unverändert.

Siliciumsulfocyanat, $Si(CNS)^4$, erhielt Pierre Miquel [2]) durch Erwärmen von Siliciumchlorid mit Sulfocyanblei, wobei eine alsbald krystallisirende Flüssigkeit destillirt. Die Krystalle besitzen obige Formel, scheinen an trockner Luft beständig, werden aber durch Feuchtigkeit sofort zersetzt, indem Kieselsäure und Sulfocyanwasserstoffsäure entsteht. Daher stossen die Krystalle an der Luft fortwährend saure Dämpfe aus und färben die Finger, das Holz etc. roth. Der Schmp. liegt bei 142°, der Siedp. bei 300°; der Dampf der Verbindung ist entzündbar und brennt mit bläulicher Farbe unter Abscheidung von Kieselsäure. Alkalien und Ammoniak veranlassen analoge Zersetzung wie das Wasser.

Aufschliessen von Silicaten. Um nach dem Aufschliessen von Silicaten durch Kalium-Natriumcarbonat die Schmelze mit Leichtigkeit aus dem Platintiegel zu lösen, lässt man sie nach C. Stöckmann [3]) erst völlig erkalten, erhitzt dann von Neuem bis der Kuchen äusserlich geschmolzen ist und lässt wieder erkalten. Wird nun etwas Wasser in den Tiegel gegossen und abermals etwas erwärmt, so löst sich der Kuchen von selbst sofort los.

Kieselsäure im Stroh. Freie Kieselsäure wurde in dem Weizenstroh gefunden. Die Substanz ist unverändert aus dem Boden von der Pflanze assimilirt worden (P. B. Wilson [4]).

---

1) Ann. chim. phys. [5], 7, 476.
2) Bull. soc. chim. **25**, 501.
3) Z. anal. Ch. **15**, 283.
4) Sill. americ. J. **11**, 373.

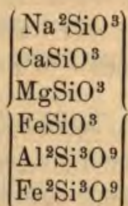
Quarz. Die rotatorische Polarisation des Quarzes wurde von J.-L. Soret und Ed. Sarasin [1]) für ultraviolette und für viele sichtbare Strahlen des Spectrums bestimmt.

An Achaten und Feuersteinen aus Uruguay beobachtete C. Friedel [2]) eigenthümliche Veränderungen, indem weisse zerreibliche Massen, welche aus reiner Kieselsäure bestanden, eingelagert waren. Vf. bemüht sich eine Erklärung für diese Umwandlung zu geben.

Silicate. Phakolith von Richmond in Australien wurde von G. vom Rath [3]) genauer untersucht.

Eine Analyse des gelben Augits vom Vesuv ergab sehr nahe Uebereinstimmung mit den weissen oder lichtfarbigen Varietäten von Achmatowsk etc.

Glaucophan von Zermatt ist nach C. Bodewig [4]) identisch mit dem von Syra und eine isomorphe Mischung folgender einfacher Silicate:



Na^2SiO^3, $CaSiO^3$, $MgSiO^3$, $FeSiO^3$, $Al^2Si^3O^9$, $Fe^2Si^3O^9$

Ueber optische und thermische Eigenschaften des Datoliths berichtete C. Bodewig [5]).

Phakolith (wasserhaltiges Aluminium-Calcium-Natrium-Kaliumsilicat) aus Australien analysirte G. vom Rath [6]) und folgerte, dass der Seebachit aus der Reihe der selbstständigen Species zu streichen und dass der Zeolith von Richmond nicht Herschelit, sondern Phakolith ist.

Melanophlogit nannte A. von Lasaulx [7]) ein neues Mineral aus Girgenti, welches Eisenoxyd, Thonerde, Strontian, Kieselsäure, Schwefelsäure und Wasser enthält.

Ein himmelblaues Mineral aus Aragonien nannte A. von Lasaulx [8]) Aërinit. Es ist ein Silicat, welches Al^2O^3, FeO, Fe^2O^3, CaO, Mn^2O^3 und MgO enthält.

Mit Pilinit bezeichnete derselbe Autor ein aus filzigen Nadeln bestehendes Mineral aus dem Granit von Striegau. Seine Formel ist $CaLi^2Al^2Si^5O^{15} + H^2O$.

1) Compt. rend. **83,** 818.
2) Ann. chim. phys. [5], **7,** 540.
3) Pogg. Ann. **158,** 387 u. f.
4) Pogg. Ann. **158,** 224.
5) Pogg. Ann. **158,** 230.
6) N. J. Min. 1876, 63.
7) N. J. Min. 1876, 250.
8) N. J. Min. 1876, 352; 358.

Ueber Isomorphie und chemische Constitution von Lievrit, Humit und Chondrodit berichtete Websky [1]).

Gastaldit, ein neues Silicat, $(RO)^3(Al^2O^3)^2(SiO^2)^9$, aus den Alpen beschrieb J. Strüver [2]).

Ueber die Eigenschaften des Microclin, einer neuen Art triclinen Kalifeldspaths berichtete Des Cloizeaux [3]). Derselbe Vf. unterwarf den Orthoklas und die verschiedenen triclinen Feldspathe einer mikroskopischen Prüfung [4]). Zu der erstgenannten Arbeit machte Ch. Sainte-Claire-Deville [5]) einige Bemerkungen.

Die Zusammensetzung antiken Glases untersuchte Eug. Peligot [6]) und kommt zum Schlusse, dass das wahre, bleihaltige Krystallglas noch nicht vor sehr langer Zeit bekannt war, obwohl sich einige Andeutungen über die Anwendung calcinirten Bleis zur Glasfabrikation in früherer Zeit finden. Die Herstellung des Flintglases ist demnach als ein besonders wichtiger Fortschritt der Glasfabrikation den Engländern zu verdanken.

Kohlenstoff. Specif. Wärme. Ueber F. Weber's [7]) Arbeit, die specif. Wärme des Kohlenstoffs, Bors und Siliciums betreffend, wurde früher berichtet [8]).

Die sog. Kohlenmeteoriten unterscheiden sich trotz ihrer schwarzen Farbe und pulverigen Beschaffenheit in ihren Mineralbestandtheilen nach J. Lawrence Smith [9]) nicht wesentlich. Graphit aus Eisenmeteoriten besass 2,26 specif. Gew., entliess beim Erhitzen zuerst Wasser, gab dann empyreumatischen und schliesslich schwefelwasserstoffartigen Geruch. Aether extrahirte einen in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält und in manchen Beziehungen dem Aethylensulfhydrat gleicht. Starke Salpetersäure löste aus dem Graphit die Elemente des Troïlits; Gemisch von chlorsaurem Kalium und rauchender Salpetersäure oxydirt die Meteorgraphite weit rascher als terrestrische Graphite; es hinterbleibt schliesslich eine weisse gummiähnliche Masse.

Vf. bespricht dann den Gehalt einiger Meteorite an Kohlenstoffverbindungen, welch letztere indess nicht in einer zur quantitativen Analyse ausreichenden Menge gefunden wurden. Die sog. Humus-

1) N. J. Min. 1876, 660. Berl. Monatsb. 1876, 16. März.
2) N. J. Min. 1876, 664.
3) Compt. rend. **82**, 885.
4) Compt. rend. **82**, 1017.
5) Compt. rend. **82**, 1015.
6) Compt. rend. **83**, 1129.
7) Ann. chim. phys [5], **7**, 132.
8) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 1.
9) Ann. chim. phys. [5] **9**, 259. Ann. Ch. **182**, 113. Ch. News **33**, 196, 204, 215. Compt. rend. **82**, 1042, 1507; **83**, 74. Sill. americ. J. **11**, 388, 433.

substanz der Meteorite ist höchst wahrscheinlich eine kohlenstoffhydratartige Verbindung.

Grubengas. Die Entzündbarkeit von Gemischen aus Grubengas und Luft hat J. J. Coquillion [1]) neuerdings geprüft. Während Davy die in einem Reagenzrohr befindliche Gasmischung an einer Kerzenflamme entzündete, bediente sich Vf. des elektrischen Funkens. 1 Vol. Grubengas auf 5 Vol. Luft: keine Explosion; 1 : 6: schwache Erschütterung; 1 zu 7, 8, 9, 10 bis 15 stets Explosion, von 12 bis 15 schwächer werdend. Bei 1 : 16 nur geringe intermittirende Entzündung. Diess ist die Grenze der Entzündungsfähigkeit bei überschüssiger Luft. Vf. hatte früher schon beobachtet, dass glühendes Palladium in einem Gemenge aus Luft und Grubengas keine Explosion, sondern langsame Vereinigung bewirkt. Ein Gemisch aus 2 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Grubengas, welches bei der Entzündung heftig explodiren würde, gab in einer mit eingeschmolzenem Palladiumdraht versehenen Glasröhre gleichfalls keine Explosion, wenn der Draht durch einen galvanischen Strom zum Roth- oder selbst zum Weissglühen gebracht wurde.

Die Volumverminderung in Folge der Verbrennung fand dagegen rasch in der von der Theorie verlangten Weise statt.

Flüssige Kohlensäure in Mineralien. Nachdem es W. N. Hartley gelungen war, die Flüssigkeit, welche die in einem Quarzstückchen befindlichen Höhlungen ausfüllt, als condensirte Kohlensäure zu erkennen [2]), bestimmte er in einer Reihe von Mineralien (Topas, Turmalin, Sapphir, Bergkrystall und Beryll) die Anwesenheit dieser Substanz und stellte fest [3]), dass der sogenannte »kritische Punkt« [4]) der eingeschlossenen Flüssigkeit meist etwas von dem von Andrews für flüssige Kohlensäure angegebenen, (30,°92) abweicht, dass sich diese Abweichung aber erkläre durch die Beimengung von Stickstoff oder Salzsäure, welch ersterer den kritischen Punkt der Kohlensäure erniedrige, während letztere ihn erhöhe. Im Anschluss hieran äussert W. N. H. noch einige Ansichten über die Bildung von Topas, Corund und Diamant.

Geschwindigkeit der Kohlensäureentwicklung. Einige von Bogusski [5]) mit Marmor und Salzsäure ausgeführten Versuche über die wechselnde Geschwindigkeit chemischer Reaction ergaben, dass

1) Compt. rend. 83, 394, 709.
2) Ch. Soc. J. 1876, 1, 137.
3) Ch. Soc. J. 1876, 2, 237.
4) »Kritischen Punkt« oder »kritischen Temperaturpunkt« nennt Andrews (Pogg. Ann. Ergbd. 5, 64) diejenige Temperatur, bei welcher die Kohlensäure durch blosse Compression im Stande ist, sichtbar die flüssige Form anzunehmen.
5) Berl. Ber. 9, 1599.

die in der Zeiteinheit entwickelten Kohlensäuremengen in directem Verhältniss zur Concentration der Säure stehen.

Atmosphärische Kohlensäure. Eine Reihe von Bestimmungen der atmosphärischen Kohlensäure führte Franz Farsky[1]) zu Tabor (Böhmen) aus. Sie ergeben, dass je veränderlicher das Wetter in den einzelnen Monaten und je schroffer der Uebergang der Witterung, desto grösser und zahlreicher sind auch die Schwankungen des Kohlensäuregehalts. Die Nord-, West und Südwestwinde, welche meist Regen bringen, bewirken ein Sinken des Kohlensäuregehalts, während derselbe bei kalten Nord- und Nordostwinden, den Vorboten heiteren Wetters, steigt. Dasselbe findet statt bei starkem Nebel und anhaltendem Staubregen.

Kohlensäure und Cyankalium. Cyankalium wird nach den Untersuchungen von L. Naudin und F. de Montholon[2]) durch Kohlensäure nur zersetzt, wenn es sich in wässriger Lösung befindet, im trocknen Zustand findet keinerlei Einwirkung statt. Ein Strom indifferenter Luftarten, wie reines Wasserstoffgas und kohlensäurefreie Luft zersetzen gleichfalls die Lösung des Cyankaliums, doch findet die Zersetzung eine Grenze, welche durch die zunehmende Alkalinität der Flüssigkeit begründet ist. Bei Kohlensäure wird das in Freiheit gesetzte Alkali alsbald wiederum durch Umwandlung in Carbonat neutralisirt.

Zinkcyanid in Wasser suspendirt, wird durch einen Strom von Kohlensäure oder Luft gleichfalls, aber langsam zersetzt. Die Cyanüre des Uraniums und des Nickels blieben vollkommen unangegriffen.

Schwefelkohlenstoff. Bei Reinigungsversuchen des Schwefelkohlenstoffs mittelst rauchender Kohlensäure fand Friedburg[3]) eine braune Substanz, welche dem Schwefelkohlenstoff eine rosa Farbe ertheilte und über deren Natur kein Aufschluss erhalten werden konnte. P. Marquart[4]) erklärte diese Substanz für Jod, welches sich fast stets in der Salpetersäure des Handels finde.

L. H. Friedburg[5]) bemerkte hierzu, dass er nunmehr auch in jener Substanz Jod gefunden habe.

Die Einwirkung des Chlors auf CS^2 in Gegenwart von Molybdänpentachlorid verläuft im Wesentlichen nach der Gleichung: $CS^2 + 3Cl^2 = CCl^4 + S^2Cl^2$. (B. Aronheim[6]).)

Zur Tödtung der Phylloxera wurde ein Gemenge von Guano mit Kaliumsulfocarbonat und Gyps empfohlen. A. Mer-

1) Wien. Ber. II, 1876. Juniheft.
2) Bull. soc. chim. **26**, 122. Compt. rend. **83**, 345.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 32.
4) Berl. Ber. **9**, 127.
5) Berl. Ber. **9**, 128.
6) Berl. Ber. **9**, 1788.

met[1]) fand jedoch, dass in Folge von Zersetzung schon nach kurzer Zeit fast alles Sulfocarbonat verschwunden war. Daher enthält das fertige Product nur sehr wenig dieser Verbindung oder gar Nichts davon, während andererseits auch der Guano einen Theil seines Stickstoffs in Form von Ammoniakverbindungen verliert. Das beschriebene Gemenge dürfte also vollkommen seinen Zweck verfehlen und geeignet sein, die gute Wirkung der Sulfocarbonate überhaupt in Misskredit zu bringen.

Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in den Sulfocarbonaten gründen L. Finot und A. Bertrand[2]) auf die Eigenschaft des Zinksulfocarbonats schon bei 50 bis 60° in Schwefelzink und CS^2 zu zerfallen. Sie bringen in ein etwa 100 CC. fassendes Kölbchen circa 10 Gr. des zu analysirenden Sulfocarbonats, darauf 25 bis 30 CC. Wasser und 10 CC. einer conc. Zinkvitriollösung. Das Kölbchen ist verschlossen durch einen doppeltdurchbohrten Stopfen in dessen einer Oeffnung ein mit Schwefelsäure getränkten Bimstein enthaltendes Röhrchen sitzt, dessen andere Oeffnung ein von aussen durch Gummischlauch und Quetschhahn verschliessbares Glasrohr trägt. Das Ganze wird gewogen, alsdann gelinde erwärmt, wobei der CS^2 getrocknet entweicht. Der Gewichtsverlust ergibt den CS^2. Die Resultate sind auf $^1/_4$% genau. Die leichte Zersetzbarkeit theilt das Zinksulfocarbonat mit dem Kupfer- und Quecksilbersalz. Bei Gelegenheit dieser Mittheilung tadeln L. F. und A. B. die Methoden von Delachanal und Mermet[3]), sowie von David und Rommier[4]), worauf erstere beiden antworten[5]).

Kohlenstoffmonosulfid. Das von Sidot beobachtete Kohlenstoffmonosulfid erhielt Sergius Kern[6]) durch Einwirken blanken Eisendrahts auf gewöhnliches Kohlenstoffbisulfid. Nach anderthalb Monaten war ein rothbrauner Niederschlag gebildet, der aus Eisendisulfid und Kohlenstoffmonosulfid bestand, welch Letzteres in Salzsäure fast unlöslich ist und so von Eisensulfid befreit wurde. Es bildet ein geruchloses in Wasser, Alkohol, Schwefel- und Salzsäure unlösliches Pulver, das auch von Kohlenstoffbisulfid fast nicht gelöst wird.

Sulfocyanwasserstoff. Nach Beobachtungen Pierre Miquel's[7]) verursacht Sulfocyanwasserstoffsäure Rothfärbung sehr vieler eisenfreier organischer Stoffe wie Holz, Papier, Baumwolle, Seide, Haut, Horn etc. Diese Färbung verschwindet bei Benetzung mit Wasser oder Berührung mit Ammoniakdämpfen; Säuren rufen sie

1) Bull. soc. chim. **26,** 120.
2) Ann. chim. phys. [5] **9,** 142.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 33.
4) ib. 1875, 34.
5) Ann. chim. phys. [5] **9,** 572.
6) Ch. News. **33,** 253.
7) Bull. soc. chim. **26,** 442.

wiederum hervor. Auch die Sulfocyanalkalien können zu solchen Färbungen Veranlassung geben, sobald die zu prüfenden Substanzen schwach sauer sind und darum hat man bei Analysen organische Stoffe zuerst einzuäschern, ehe man auf Eisen prüfen darf.

Metalle.

Alkalimetalle.

Kalium. Ueber die thermoelectrischen Eigenschaften des Kaliums und Natriums. (A. Naccari und M. Bellati[1]).)

Oxyde des Kaliums. Lupton[2]) gibt an durch Ueberleiten von Luft oder in einigen Fällen von Stickoxydul über Kalium, welches auf bestimmte Temperatur erhitzt war, folgende neue Oxyde erhalten zu haben: K^8O^5, K^6O^4 und K^4O^3. Das Oxyd K^4O konnte er jedoch nicht beobachten.

Ueberchlorsaures Kalium aus Kaliumchlorat und Zinnchlorür siehe bei Zinn.

Jodkalium. P. Chiappe und O. Malesci[3]) bestätigen die Angaben von G. Pellagri[4]) bezüglich der Darstellung von Jodkalium (Jodnatrium und Bromkalium).

Kaliumtrijodid erhielt G. S. Johnson[5]) durch Auflösen von Jod in conc. wässriger oder alkoholischer Jodkaliumlösung bis zur Sättigung und Abdunsten über Schwefelsäure. Zuerst schieden sich braun gefärbte Jodkaliumwürfel ab, späterhin aber prismatische Krystalle von Trijodid, welche dem Jod äusserlich ähnlich sind. Die Krystalle werden durch Wasser unter Jodabscheidung zersetzt, lassen sich aber aus Alkohol umkrystallisiren.

An anderer Stelle[6]) ist angegeben, dass das specif. Gewicht der Krystalle 3,498 und ihr Atomvolumen 120,2 beträgt. Die theoretische Zahl unter der Voraussetzung berechnet, dass sich 1 Atom Kalium mit 3 At. Jod ohne Condensation vereinigt, ist 122,2.

Kaliumperchlorat. Nach M. Pattison Muir[7]) löst sich 1 Thl. Kaliumperchlorat in 142,9 Thln. Wasser von 0°, in 52,5 Thln. Wasser von 25°, in 15,5 Thln. von 50° und in 5,04 Thln. Wasser von 100°. Die specif. Gewichte der entstehenden

---

1) Gaz. ch. it. **6**, 419.
2) Ch. News. **34**, 203.
3) Gaz. ch. it. **6**, 320. Ausz. Berl. Ber. **9**, 1127.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 37.
5) Ch. News. **34**, 222.
6) Ch. News **34**, 256.
7) Ch. News. **33**, 15.

Lösungen sind bei den betreffenden Temperaturen: 1,0005, 1,0123, 1,0181 und 1,06603.

Kaliumsulfat. Bei Darstellung von benzolsulfonsaurem Kalium erhielt J. Ogier[1]) zufällig Krystalle von Kaliumsulfat in langen Nadeln. Die Krystalle besitzen die Formel $K^2SO^4 + {}^1/_2H^2O$, während das seither bekannte Sulfat wasserfrei ist. Directe Versuche ergaben, dass die Anwesenheit von benzolsulfonsaurem Kalium die Bildung jener wasserhaltigen Krystallnadeln veranlasst.

Kaliumbicarbonat zersetzt sich nach Arm. Gautier[2]) in trockenem Zustand nur schwach bei 100°, stärker, aber nicht vergleichbar mit Natriumbicarbonat, bei 110°. Bei Gegenwart von Wasser findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine rasche Dissociation statt.

Cäsium und Rubidium. Die Bestimmung der Atomgewichte des Cäsiums und Rubidiums wurde neuerdings von Richard Godeffroy[3]) ausgeführt. Vf. bespricht zunächst die zur Reindarstellung der beiden Metallsalze seither vorgeschlagenen Methoden und begründet dann eine, von ihm benützte Trennungsweise derselben von einander und von den übrigen Alkalien auf die Löslichkeitsunterschiede der Alaune.

Bei 17° konnte Cäsiumalaun durch fractionirte Krystallisation vollkommen rein erhalten werden. Cäsiumalaun, welcher noch Rubidiumspuren enthielt, wurde mit Hülfe von Antimontrichlorid in salzsaurer Lösung von Rubidium befreit. Aus dem spectralanalytisch reinen Cäsiumalaun ward Chlorcäsium dargestellt, dessen Chlorgehalt bestimmt wurde. Das Atomgewicht des Caesiums wurde als Mittel von vier gut übereinstimmenden Resultaten zu 132,6 gefunden. Die früheren Bestimmungen von Bunsen u. A. hatten 133 ergeben.

Auf ähnliche Weise wurde aus reinem Rubidiumalaum Chlorrubidium dargestellt; das Atomgewicht des Rubidiums ergab sich zu 85,5. Bunsen fand 85,36 und Piccard 85,41.

Vf. bemerkt noch, dass Pikrinsäure wie mit Kalium so auch mit Cäsium und Rubidium gelbe krystallinische Niederschläge ererzeugt und dass die Lösungen der Sulfate schwerer Metalle in verdünnter Schwefelsäure mit einer concentrirten Lösung von Cäsiumsulfat in verdünnter Schwefelsäure Niederschläge erzeugen, ebenso wie auch die Lösungen der betreffenden Chloride in Salzsäure. Rubidium- und Kaliumsalze zeigen diese Reaction nicht.

---

1) Compt. rend. **82**, 1055.
2) Bull. soc. chim. **26**, 118. Compt. rend. **83**, 277.
3) Ann. Ch. **181**, 176.

Silicowolframsaures Cäsium erhielt R. Godeffroy [1]) auf Zusatz von wässriger Lösung der Silicowolframsäure zu Chlorcäsiumlösung. Sofort entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag von der Formel $SiW^{12}O^{42}Cs^8$ (bei 100° getrocknet).

Das Salz ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser gar nicht löslich, dagegen wird es von Ammoniakflüssigkeit in nicht unbeträchtlicher Menge gelöst.

Silicowolframsaures Rubidium $SiW^{12}O^{42}Rb^8$ wurde in analoger Weise erhalten; seine Eigenschaften stimmen mit denen des Cäsiumsalzes sehr überein; in ammoniakalischem Wasser ist es jedoch ausserordentlich leicht löslich.

Die Löslichkeit fast aller einfachen Salze des Cäsiums und des Rubidiums ist bedeutend grösser als die der übrigen Alkalimetalle; dagegen sind die Doppelsalze des Cäsiums und Rubidiums weit schwerer löslich. Vf. gibt eine übersichtliche Zusammenstellung der betreffenden Löslichkeitsbestimmungen.

Cäsiumplatinchlorür, $PtCl^2 \cdot 2CsCl$ entsteht nach R. Godeffroy [2]) durch Erhitzen von Cäsiumplatinchlorid mit Oxalsäure oder im Wasserstoffstrom. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich das Doppelsalz in grossen Krystallnadeln ab, welche im durchfallenden Licht dunkelroth, im reflectirten aber gelbgrün erscheinen. Sie sind unzersetzt schmelzbar und ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich. 100 Thle. Wasser lösen bei 20°: 3,4; bei 40°: 6,73; bei 60°: 8,68; bei 80°: 10,92 und bei 100°: 12,10 Theile des Salzes. Die rothgelbe Lösung wird beim Kochen mit weingeistigem Wasser theilweise zersetzt, indem Platin sich ausscheidet. Vollständiger wirkt Glycerin, welches alles Platin ausfällt.

Chlorcäsium scheint in Rhomboëdern zu krystallisiren, welche zwillingsartig verwachsen sind.

Cäsiumpalladiumchlorür (?). Vermischt man die Lösungen von Cäsiumchlorid und Palladiumchlorür, so entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag, wahrscheinlich obige Verbindung. Mit viel Wasser gekocht löst sie sich auf, sehr bald scheidet sich aber alles Palladium als schwarzes Pulver ab. Weitere Untersuchung wird vorbehalten. (R. Godeffroy [3].)

Rubidiumeisenchlorid, $Fe^2Cl^6 \cdot 6RbCl$, durch Eindampfen der gemischten Salzlösungen zu erhalten, bildet kleine, gelbrothe, Krystalle des rhombischen Systems, welche genauer gemessen wurden. Das Doppelsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, wird aber durch conc. Salzsäure ausgefällt. (R. Godeffroy [4]) und Streng.)

---

1) Berl. Ber. **9**, 1363; Ph. Z. Russl. **15**, 679.
2) Arch. Pharm. [3], **9**, 343.
3) Arch. Pharm. [3], **9**, 346.
4) Arch. Pharm. [3], **9**, 346.

Rubidiumantimonchlorid, $SbCl^3 \cdot 6RbCl$, bildet hexagonale Tafeln. Combination OP,P Seitenkantenwinkel von P: 129° 30′. (R. Godeffroy [1]) und Streng.)

Chlorrubidium krystallisirt regulär; Würfel sind vorherrschend. (R. Godeffroy [2]) und Streng.)

Natrium. Fabrikationsrückstände. Die einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesenen Rückstände, welche bei der Fabrikation des Natriums hinterbleiben, wurden von Antony Guyard [3]) analysirt.

Steinsalz. Ueber die Elasticität des Steinsalzes stellte P. Groth [4]) Versuche an, welche in bester Weise mit den Resultaten Voigt's übereinstimmen und beweisen, dass in regulären Krystallen der Elasticitätscoefficient und somit die Schallgeschwindigkeit eine Function der Richtung ist; und weiter bezüglich der symmetrischen Aenderung, dass jede geometrische Symmetrieebene eines Krystalls zugleich eine physikalische Symmetrieebene ist.

Chilisalpeter. Die Lagerung, Zusammensetzung und Verarbeitung des sog. Chilisalpeters besprach Victor L'Olivier [5]) in eingehender Weise.

Sog. octaëdrischer Borax. Anscheinend octaëdrische Boraxkrystalle, welche Drewin durch langsames Verdunsten einer Auflösung des gewöhnlichen Borax $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$ bei 70° C. erhalten hatte, wurden von A. Arzruni [6]) krystallographisch untersucht. Schon im Polarisationsapparet bei gekreuzten Nicols erwiesen sich die Krystalle als nicht einfach brechend und darum nicht regulär. Sie sind Combinationen eines Rhomboëders mit der Basis. Der sog. octaëdrische ist also ein rhomboëdrischer Borax.

Natriumcarbonat. Vorkommen im Quellwasser. In dem Quellwasser der Provinz Oran fand P. Pichard [7]) Natriumcarbonat und Calcium- sowie Magnesiumchlorid und glaubt, dass das Natriumcarbonat durch Umsetzung zwischen Chlornatrium und Calcium- oder Magnesiumcarbonat bei Anwesenheit organischor Stoffe entstanden sei, weil in der That diese Reaction eintrete, wenn man im Dunkeln Kochsalz, grüne Blätter und kohlensaures, viel Kalk enthaltendes Wasser zusammenbringt. Bei Abwesenheit der organischen Materie vollziehe sich der Prozess nicht.

Als neues Verfahren zur Sodafabrication empfiehlt E. Bazin [8]) Natriumsulfat durch Glühen mit Kohle in Schwefel-

1) Arch. Pharm. [3], **9**, 345.
2) Arch. Pharm. [3], **9**, 345.
3) Bull. soc. chim. **25**, 102.
4) Pogg. Ann. **157**, 115.
5) Ann. chim. phys. [5], **7**, 289.
6) N. Rep. Ph. **25**, 622. Pogg. Ann. **158**, 250.
7) Compt rend. **83**, 1104.
8) Compt. rend. **82**, 759.

natrium zu verwandeln, dieses in Wasser zu lösen und durch Kupferoxyd oder Eisenoxyd in Natriumhydroxyd zu überführen.

Zur Fabrikation von Soda aus Kochsalz schlagen H. Grüneberg und J. Vorster [1]) folgendes Verfahren vor. Kochsalz und Thonerde werden zu einem Brei angerührt; die Masse wird dann getrocknet, in kleine Stücke gebrochen und mit bis auf Rothgluth erhitztem Dampf behandelt. Es entweicht Salzsäure und Natriumaluminat bleibt zurück; letzteres wird durch Auslaugen gereinigt und entweder mittelst Kohlensäure oder Aetzkalk zersetzt, je nachdem man Soda oder Aetznatron gewinnen will. Statt der Thonerde kann auch Eisenoxyd etc. benutzt werden. Soll Aetzkali oder Pottasche dargestellt werden, so ersetzt man das Kochsalz durch Chlorkalium.

Die zur Sodabildung beim Leblanc'schen Prozess erforderliche Temperatur und die Zusammensetzung der entwickelten Gase hat Ferd. Fischer [2]) untersucht. Die Temperaturbestimmung geschah mittelst des Siemens'schen electrischen Pyrometers; die Zusammensetzung der Gase wurde nach der von Aron verbesserten Orsat'schen Methode bestimmt. Eine Tabelle gibt eine Uebersicht der zu verschiedenen Zeiten entwickelten Gase (CO^2,O,N und nur zweifelhafte Spuren von Kohlenoxyd).

Die Temperatur der Sodamasse betrug etwa 10 Minuten nach dem Umarbeiten der Schmelze und kurz vor dem Ziehen 932°.

Natriumhydrocarbonat. Dissociation desselben. Vollkommen reines und trockenes Natriumbicarbonat zersetzt sich nach Versuchen Arm. Gautier's [3]) im Vacuum nicht merklich, aber in trockener Luft ist die Zersetzung bei 100°—115° vollkommen. Auch im Vacuum beginnt indess schon zwischen 25°—30° eine geringe Dissociation, welche gegen 100° vollständig wird. In feuchtem Zustand entweicht schon bei niedriger Temperatur Kohlensäure aus dem Bicarbonat, wenn es sich im luftleeren Raum befindet und zwar ist die Zersetzung um so rapider, je grösser die relative Menge des Wassers ist.

Die von Mathieu und Urbain gemachten Einwände hinsichtlich des Unzersetztseins von Natriumbicarbonat bei Gegenwart von Albumin bekämpft Gautier; Urbain [4]) hält sie dagegen in vollem Umfang aufrecht.

Rhodannatrium in Rohsodalauge. Nach R. Nietzki [5]) enthält die Rohlauge der Sodafabrikation nach Leblanc'schem Ver-

1) Berl. Ber. **9**, 642; Dingl. pol. J. **221**, 93.
2) Berl. Ber. **9**, 1558.
3) Bull. soc. chim. **26**, 115. Compt. rend. **83**, 275.
4) Compt. rend. **83**, 543; Bull. soc. chim. **26**, 440.
5) Arch. Pharm. [3], **9**, 41.

fahren Rhodannatrium, entstanden durch die Einwirkung von Cyannatrium auf Schwefelnatrium. Vf. erhielt aus 5 L. der zuletzt hinterbleibenden Mutterlauge 45 Gr. reines Rhodankalium.

Lithium. Die Darstellung von Lithionpräparaten aus Lepidolith, wie solche von F. Filsinger [1]) in der Schering'schen Fabrik ausgeführt wurde, hat Ersterer eingehend beschrieben. Vorausgeschickt ist eine Kritik der Methoden der früheren Autoren. Die Verfahrungsweise des Vf's. gründet sich auf die Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure, welche schon Jass anwandte. Der fein gesiebte Lepidolith wird mit dieser Säure zu einem dünnen Brei angerührt und in der Wärme stehen gelassen. Hat sich die Masse schliesslich in Klumpen verwandelt, so wird sie calcinirt und hierauf mit Wasser ausgelaugt. Es hinterbleibt ziemlich reine Kieselsäure; aus der von ihr getrennten Lösung wird die Thonerde durch so viel Kaliumsulfat als sammt dem in der Flüssigkeit schon enthaltenen nöthig ist um Alaun zu bilden, abgeschieden. So wird gleichzeitig ein reiner Alaun als Nebenprodukt gewonnen.

Den Rest der Thonerde entfernt man durch Kalkmilch und verwandelt die in der klaren Lösung befindlichen Sulfate durch Bariumchlorid in Chloride, wobei schneeweisses Baryumsulfat gewonnen wird. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahirt. Der nach dem Abdestilliren bleibende Rückstand ist nach dem Auflösen im Wasser durch oxalsaures Ammonium vom Kalk zu befreien und durch etwas Schwefelammonium von etwaigem Metallgehalt. Die nun völlig reine Chlorlithiumlösung wird im silbernen Kessel concentrirt. — Durch Fällung mit Ammoniak und kohlensaurem Ammonium erhält man das Carbonat als schneeweissen Niederschlag, der mit 60procentigem Weingeist ausgewaschen wird.

Vf. beschreibt auch einige borsaure Salze des Lithiums. Durch Kochen von Borsäurelösung mit Lithiumcarbonat, Eindampfen des Filtrats bis zur Syrupconsistenz und Zusatz von Alkohol wurde eine gummiartige, späterhin körnige, weisse Masse erhalten, deren Zusammensetzung durch $Li^2B^4O^7 + 5H^2O$ ausgedrückt wird. Die Verbindung gibt bei 200° 2 Mol. Wasser ab.

Ein anderes Salz, $Li^2B^6O^{10}$, wurde erhalten durch Sättigen von Borsäure mit Lithiumcarbonat und nachherigem Zufügen einer gleichen Menge Borsäure. Eigenschaften ähnlich dem ersten Salz.

$Li^2B^8O^{13} + 10H^2O$ wurde durch Kochen von Lithiumacetatlösung mit Borsäure erhalten. Es bildet weisse Krusten, ist wie die beiden anderen Salze in Wasser, namentlich in heissem leicht löslich, aber unlöslich in Alkohol. Die Reaction aller drei Salze ist alkalisch.

---

1) Arch. Pharm. [3], **8**, 198; Dingl. pol. J. **222**, 271, 385.

Lithium-Natriumpyrophosphate. Die Lösung eines Lithiumsalzes trübt sich auf Zusatz von Natriumphosphat beim Verdunsten und nach völligem Eintrocknen bleibt bei der Behandlung mit kaltem Wasser ein weisses Pulver zurück, welches von Berzelius als ein Doppelsalz beschrieben wurde. Aus pyrophosporsaurem Natrium und Chlorlithium konnte gleichfalls ein krystallinisches Doppelsalz erhalten werden.

M. Nahnsen und E. Cuno analysirten auf Veranlassung K. Kraut's [1]) die aus verschiedenen Mischungsverhältnissen resultirenden Producte, welche keine gleichartige Zusammensetzung zeigten. Ein aus 1 Mol. Chlorlithium auf 1 Mol. Natriumpyrophosphat erhaltenes Doppelsalz stimmte mit dem von Berzelius beschriebenen überein. Der Wassergehalt der Salze steigt mit ihrem Lithiumgehalt und ist wohl auch von der Krystallisationstemperatur abhängig. Sicher liegen daher verschieden gewässerte Salze vor. Das Verhältniss von Lithium zu Natrium hängt ab von der Zusammensetzung der Flüssigkeit, aus welcher die Salze sich abschieden; da diese Mutterlauge ihre Zusammensetzung hierbei fortwährend ändert, so sind hiermit die Bedingungen zur Abscheidung von Gemengen gegeben.

Pyrophosphorsaures Kalium liess sich nicht frei von Metaphosphat erhalten; trotzdem wurden durch Zusatz von Chlorlithium Versuche zur Gewinnung von Doppelsalzen gemacht, die Producte indess als Gemenge verschiedener Salze erkannt.

Ammonium. Ammoniumsulfat. Durch Erhitzen von schwefelsaurem Ammonium bis zu schwachem Glühen wird eine Verbindung von constanter Zusammensetzung erhalten. Die Analyse führte zu der Formel $(NH^4)^2H^4(SO^4)^3$ (P. Schweitzer [2]).

Alkali-Erdmetalle.

Barium. Gewinnung des Metalls. Die Angaben Sergius Kern's [3]) über die Gewinnung von Baryummetall wurden früher mitgetheilt [4]).

Die Darstellung der Erdmetalle in Schuchardt's Fabrik in Görlitz geschieht nach E. Frey [5]) wesentlich genau den Vorschriften Bunsen's gemäss, nur wird statt der Stromstärke von 90° eine von 60° benutzt, der reicheren Ausbeute wegen. Die Metalle werden als blanke Kugeln von 2,5 bis 4 Grm. erhalten. Cal-

1) Ann. Ch. **182**, 165.
2) Amer. Ch. **7**, 42.
3) Monit. scient. [3], **6**, 527.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 43.
5) Ann. Ch. **183**, 367.

cium ist nicht messinggelb wie man mitunter glaubt, sondern grauweiss wie Aluminium; es ist spröde und lässt sich nicht zu Blech oder Draht ausdehnen. Strontium ist hell messinggelb und geschmeidig. Barium konnte nicht electrolytisch in compacten Zustand erhalten werden; aus Amalgam aber als gesinterte Masse von über 100 Grm. durch Abdestilliren des Quecksilbers im Wasserstoffstrom. Der Schmelzpunkt des Bariums scheint höher zu liegen wie der des Roheisens. Auch Cerium wird electrolytisch dargestellt.

Reduction des Bariumoxyds durch Aluminium. Daraus, dass Kalk, Baryt oder Strontian bei sehr starkem Erhitzen mit Aluminiummetall im Kohlentiegel bis zu 3 Proc. am Gewicht verloren, schliesst J. W. Mallet [1]), dass eine Reduction jener Oxyde stattgefunden haben müsse und die Metalle sich verflüchtigt hätten. Diese Beobachtung werde durch die Färbung der Kohlenoxydflamme bestätigt, welche sich aus dem Tiegel erhebt. (Beweise dafür, dass die Oxyde sich bei jener hohen Temperatur nicht an sich schon verflüchtigen, sind nicht angegeben. Ref.)

Baryhydrat, welches mit etwas Wasser befeuchtet ist, empfiehlt Peter Claesson [2]) als Absorptionsmittel für Kohlensäure bei Verbrennungen, Luftanalysen etc. U. Kreussler [3]) hatte bereits diesen Vorschlag gemacht, sein Verfahren war jedoch nicht sicher. Da in Folge der Kohlensäureabsorption Wasser in Freiheit gesetzt wird, so müssen die Barytröhren vorn und hinten etwas Chlorcalcium enthalten.

A. Terreil [4]) beschreibt die Einzelheiten einer Methode näher um zur Bestimmung der Alkalien in Silicaten, diese mit Hülfe von Barythydrat aufzuschliessen. Indess ist ein solches Verfahren schon längst bekannt.

Bariumnitrit krystallisirt nach Friedel [5]) im orthorhombischen System in verwachsenen Pyramiden, deren Endkantenwinkel 123° 39′ beträgt.

Phosphat und Arseniat. Die Einwirkung der Salzsäure auf die Phosphate und Arseniate des Bariums und Bleis prüfte E. Duvillier [6]) durch lange Versuchsreihen, aus welchen hervorgeht, dass Bariumphospat und -Arseniat viel leichter durch Salpetersäure zerlegt werden, als die entsprechenden Bleisalze. Viel Wasser übt auf die Lösung der Bariumsalze in möglichst wenig Salpetersäure keine Wirkung, während die Lösung der Bleisalze unter diesen Umständen durch das Wasser unter Abschei-

1) Ch. News. **33,** 256; Ch. Soc. J. 1876, **2,** 354.
2) Berl. Ber. **9,** 174.
3) Zeitschrift f. Chem. 1866, 292.
4) Bull. soc. chim. **25,** 50.
5) Berl. Ber. **9,** 69.
6) Ann. chim. phys. [5], **8,** 250.

dung der krystallisirten Salze $Pb^2H^2(PO^4)^2$ resp. $Pb^2H^2(AsO^4)^2$ zersetzt werden.

Barium- und Bleichromat hatten dem Vf. früher analoge Resultate ergeben.

Bariumsilicat. An den Glaswänden einer Barytwasser enthaltenden Flasche hatten sich nach Jahren Krystalle abgesetzt. welche orthorhombische Prismen bildeten und nach F. Pisani [1]) ein Bariumsilicat nach der Formel $Ba^3Si^2O^7+2H^2O$ sind.

Bariumcarbonat, welches in destillirtem Wasser suspendirt ist, wird nach L. Naudin und F. de Montholon [2]) durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach 5 Stunden war ein Stillstand der Zersetzung eingetreten, wenn die Menge des vorhandenen Wassers das Zehnfache des Gewichts vom Carbonat betrug. Wird die Wassermenge vermehrt, so findet weiter gehende Zersetzung statt, doch war erst dann die Umwandlung in Bariumsulfid vollständig, als die Menge des Wassers 100mal so gross war als die des Carbonats, und das Einleiten des Schwefelwasserstoffgases 30 Stunden gedauert hatte. Die erhaltene Lösung war ungefärbt. Die Carbonate des Magnesiums, Zinks und Lithiums verhalten sich analog, d. h. sie werden gleichfalls vollkommen zersetzt.

Calcium. Calciumspectrum. Lockyer's [3]) Beobachtung über die Aenderung des Calciumspectrums bei hoher Spannung der electrischen Entladung siehe den Abschnitt über physikal. Chemie.

Chlorcalcium. John Spiller [4]) berichtet über das natürliche Vorkommen von festem Chlorcalcium in Guy's Cliffe (Warwickshire).

Ein neues Hydrat des Chlorcalciums, $CaCl^2+4H^2O$, erhielt Hermann Hammerl [5]) aus dem Salz mit 6 Mol. H^2O durch Krystallisation. Das flüssige Salz mit 6 Wasser verwandelt sich dabei in eine übersättigte Lösung des ersterwähnten, durch dessen Krystallisation die Temperatur auf 31° steigt; lässt man weiter auskrystallisiren und erkalten, so nimmt das Salz mit 4 Wasser wieder 2 Mol. Wasser auf und die Temperatur steigt wiederum bis zum Schmelzpunkt des Salzes mit 6 Wasser.

Chlorkalk. Eine kurze historische Zusammenstellung über die verschiedenen Ansichten hinsichtlich der Natur des Chlorkalks gab C. Frederking [6]) und erwähnte hierbei einiger Versuche über die Einwirkung der Kohlensäure auf Chlorkalk.

C. Stahlschmidt [7]) berichtete in eingehender Weise über seine

1) Compt. rend. **83**, 1056.
2) Bull. soc. chim. **26**, 71; Compt. rend. **83**, 58.
3) Ann. chim. phys. [5], **7**, 569.
4) Ch. Soc. J. 1876. **1**, 154.
5) Wien. Ber. **72**, II. 667.
6) Pharm. Centralh. **17**, 42; C.Bl. 1876, 428.
7) Dingl. pol. J. **221**, 243; 335.

schon früher mitgetheilte Ansicht, nach welcher Chlorkalk ein Kalkhydrat sei, in dem 1 Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten ist; dass ferner bei der Bildung des Chlorkalks Chlorcalcium und Wasser entsteht, sowie endlich dass beim Zusammentreffen von Chlorkalk mit Wasser die chlorhaltende Verbindung in unterchlorigsaures Calcium und Calciumhydroxyd zerfällt. Das zu den Versuchen benutzte Kalkhydrat war in sorgfältiger Weise gewonnen, ergab aber sehr verschiedenes Absorptionsvermögen für Chlor und es scheint, dass ein sich träge löschender Aetzkalk weniger zur Chlorkalkdarstellung geeignet ist, als ein sich rasch löschender Kalk. Wasserfreies Hydrat von günstiger Präparation erhielt leicht einen Gehalt von 39 Proc. wirksamem Chlor; sich langsam löschender Kalk konnte nur 31 bis 35 Proc. wirksames Chlor aufnehmen.

Wird trocknes, salzsäurefreies Chlorgas sehr langsam durch eine vollkommen trockenes Kalkhydrat enthaltende Röhre geleitet, so sieht man Wassertröpfchen sich bilden, ein Beweis dass Wasser frei wird. Bei zu raschem Durchleiten erhitzt sich die Masse und kann in Folge von Zersetzung nicht so viel wirksames Chlor aufnehmen. Das bei ganz langsamer Sättigung erhaltene Product besitzt die normale Zusammensetzung; nach der Gleichung $3CaH^2O^2 + 4Cl = 2CaHClO^2 + CaCl^2 + 2H^2O$ soll dasselbe 39,01 Proc. wirksames Chlor enthalten; die Analysen ergaben 39,06, 38,91, 38,85 Proc. In einzelnen, seltenen Fällen konnte ein Product mit noch etwas höherem Gehalt an wirksamem Chlor beobachtet werden. Diess ist auf eine sekundäre Zersetzung des anfänglich gebildeten Chlorkalks durch freigewordenes Wasser zurückzuführen. Würde eine solche Zersetzung vollständig durchgreifend sein, so wäre der Chlorkalk verwandelt in ein Gemisch von unterchlorigsaurem Calcium, Chlorcalcium und Wasser, welches 48,96 Proc. wirksames Chlor enthielte. Die Zersetzung hierbei ist dieselbe wie beim völligen Auflösen von Kalkhydrat in Chlorwasser: $2CaH^2O^2 + 4Cl = CaCl^2O^2 + CaCl^2 + 2H^2O$. Vf. bespricht weiterhin die übrigen, seither aufgestellten Theorien hinsichtlich der Bildung und Zersetzung des Chlorkalks und berichtet dann über Versuche, welche die Zersetzung des Chlorkalks beim Erhitzen betreffen. Auch bei höherer Temperatur gehen die ein drittes Molecül Wasser repräsentirenden Atome nicht weg und der Chlorkalk schmilzt unter Zersetzung zu einem farblosen, krystallinisch erstarrenden Glase. Aus den Versuchen geht also hervor, dass dem Chlorkalk die Zusammensetzung $2CaHClO^2 + CaCl^2 + 2H^2O$ zukommt, worin die bleichende Verbindung ein Calciumhydrooxychlorid nicht chemisch mit dem Chlorcalcium verbunden ist.

Calciumsulfat. Die Absorptionsfähigkeit des Calciumsulfats

für Ammoniakgas studirte E. H. Jenkins [1]). Anhydrit zeigte keine Spur von Absorption, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50° oder 100°. Natürlicher Gyps, sowie kalt oder heiss gefälltes Calciumsulfat (aus $CaCl^2$ und Na^2SO^4) mit dem normalen Wassergehalt ergaben ebenfalls weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 50° Absorptionsfähigkeit. Hatten jene Substanzen indess durch Erhitzen einen Theil ihres Wassers verloren, so absorbirten sie, wenn auch unbedeutend Ammoniak. Natürlicher Gyps, dessen Wassergehalt noch 5,9 Proc. betrug, nahm z. B. 0,66 Proc. und bei nur 0,7 Proc. Wasser 2,37 Proc. Ammoniak auf. Bei Temperaturerhöhung nimmt die absorbirte Gasmenge zu; so absorbirte der bis auf 0,7 Proc. entwässerte natürliche Gyps bei 50° 2,87 Proc. und bei 100° 3,01 Proc. Ammoniak. Das aufgenommene Gas wird durch Ueberleiten von Luft bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht oder nur sehr langsam wieder aus dem Gyps ausgetrieben.

Doppelsalze des Calciumsulfats. Das bereits bekannte Doppelsalz $CaSO^4 \cdot K^2SO^4 + aq$ wurde von R. Fassbender [2]) neuerdings dargestellt. Beim Auflösen von Kaliumsulfat in Gypswasser schieden sich alsbald feine, seideglänzende Nadeln des Doppelsalzes aus. Auch das von Popp beschriebene Ammonium-Calciumsulfat, ein Analogon des erst erwähnten Salzes stellte F. dar, und analysirte dasselbe. Beim Eintragen von Kaliumsulfat in eine Gyps und Chlorkalium enthaltende Lösung schied sich ein Calcium-Kaliumsulfat-Chlorkalium aus; seine Formel ist $CaSO^4 \cdot K^2SO^4 \cdot 2KCl$. Bei Gelegenheit dieser Untersuchung beobachtete Vf., dass Gyps in gesättigter Magnesiumsulfatlösung vollkommen unlöslich ist; dieser Umstand möchte gestatten, die von Scheerer angegebene Methode der Trennung sehr kleiner Mengen Kalk von viel Magnesia in manchen Fällen zu vereinfachen.

Doppel- und Tripelsalze, welche Calciumsulfat enthalten, fand J. B. Hannay [3]) im Innern von Röhren, durch welche eine K^2SO^4, Na^2SO^4, $CaSO^4$, $MgSO^4$ und vorwiegend K^2CrO^4 enthaltende Flüssigkeit circulirte, welche 40—80° besass. Einmal wurde in dem Absatz $CaK^2(SO^4)^2 + H^2O$, beobachtet, gleichzeitig jedoch auch die Verbindungen $CaSO^4 \cdot K^2CrO^4 + H^2O$ und $CaSO^4 \cdot 2K^2CrO^4$, welche goldgelbe Farbe besitzen. Wasser löst hieraus Kaliumchromat ohne die Krystallform zu zerstören. Ferner wurden die Salze $CaNa^2(SO^4)^2$ und $CaSO^4 \cdot Na^2SO^4 \cdot K^2CrO^4 + H^2O$ beobachtet.

Das Salz $2CaSO^4 + 4H^2O$ bildet sich, wenn Gypslösung zuerst bei

1) J. pr. Ch. **13**, 239.
2) Berl. Ber. **9**, 1358.
3) Ch. News. **34**, 256.

100° unter gewöhnlichem Druck und zuletzt unter einem Druck von 90 Pfund pro Quadratzoll verdampft wird. Beim Erhitzen auf 150° entsteht hieraus das Salz $2CaSO^4 + H^2O$. Bei 190° entweicht das letzte Wassermolekül. Durch Erhitzen des Salzes mit 4 Mol. H^2O auf 118° und zuletzt lange Zeit auf 100° schien ein Salz $2CaSO4 + 3H^2O$ zu entstehen.

Calciumphosphat. Nach Versuchen H. P. Armsby's [1]) über die Einwirkung gleicher Moleküle Schwefelsäure und Calciumphosphat scheint die Reaction in zwei Phasen zu verlaufen. Zuerst wirkt die Schwefelsäure auf die Hälfte des Phosphats ein unter Bildung von löslichem $CaH^4(PO^4)^2$; ob hierbei auch freie Phosphorsäure entsteht, liess sich nicht entscheiden. Dann wirkt das saure Phosphat auf die andere Hälfte des ursprünglichen Phosphats in der von Piccard angegebenen Weise, indem das unlösliche einfachsaure Phosphat $CaHPO^4$ entsteht. Letztere Reaction scheint durch längere Dauer der Einwirkung, sowie durch Erhöhung der Temperatur begünstigt zu werden.

Metalloxyde in Glasflüssen. P. Ebell [2]) untersuchte die Krystallisationen von Metalloxyden im Glase. Ein Glassatz mit überschüssigem Zinnoxyd geschmolzen, gab bei langsamem Erkalten Krystallnadeln von Zinnoxyd, welche durch Behandlung des Glases mit Flusssäure von der Glasmasse isolirt und analysirt werden konnten. Chromoxyd lieferte hexagonale Krystalltafeln, die mit blossem Auge unterscheidbar waren und sich bei der Analyse als Chromoxyd erwiesen. Eisenoxyd im Ueberschuss der Glasmasse zugesetzt, krystallisirte als Eisenoxyduloxyd wieder heraus. Bei Braunsteinzusatz wurde ein Theil des Mangans als Oxyd Mn^2O^3 krystallinisch abgeschieden, während das übrige Mangan als Oxydul im Glase gelöst ist. Auch Thonerde wurde krystallinisch erhalten.

Ein alabasterartiger Kalkstein aus Mexiko, welcher unter dem Namen Onyx von Pecali bekannt ist, wurde von A. Damour [3]) analysirt.

Magnesium. Magnesium und Salzlösungen. Das Verhalten des Magnesiummetalls zu Salzlösung prüfte Sergius Kern [4]). In Bleinitrat bedeckt sich Magnesium mit Bleipulver, welches bald in Hydroxyd übergeht. Strontiumchloridlösung gab nach 2 Tagen einen Niederschlag von Strontiumhydroxyd. Quecksilberchlorid gibt einen grauen, beim Erhitzen roth werdenden Nieder-

1) J. pr. Ch. **13**, 333; Sill. amer. J. **12**, 46.
2) Dingl. pol. J. **220**, 64; 155; 288.
3) Compt. rend. **82**, 1085.
4) Ch. News. **33**, 112; 236.

schlag. Es sei also eine seither nicht gekannte 3te Form des Oxyds entstanden. Aus Platinchloridlösung scheidet Magnesium einen schwarzen, aus Platinschwarz und schwarzem Platinoxyd bestehenden Niederschlag aus. Nach einiger Zeit verwandelt sich derselbe unter Wasser in Platinhydroxyd. Zinkchlorid wird langsam unter Abscheidung von Zinkhydroxyd zerlegt. Chlornatriumlösung wird durch Magnesium in Natronlauge überführt.

Aus Manganchlorürlösung scheidet Magnesium Manganoxyduloxyd aus, welches durch Oxydation zunächst entstandenen Oxyduls gebildet wird.

Uransalze erleiden eine gelbe Fällung von Uranoxyd; Kaliumbichromat wird unter Wasserstoffentwicklung in Magnesiumbichromat und Kaliumhydroxyd überführt (? Ref.) Aluminiumchlorid liefert nur langsam weisses Aluminiumhydroxyd. Aus Palladiumsalzen schlägt sich Palladiummetall, welches Wasserstoff enthält und Palladiummonoxyd nieder. Aus Kupfersalzen fällt rasch das Kupfer als Metall aus. In Ammoniumchlorid löst sich Magnesium rasch zur alkalisch reagirenden Flüssigkeit.

F. von Lepel[1]) hatte ebenso wie Vogel[2]) beobachtet, dass die Absorptionsstreifen einer Purpurinlösung durch Anwesenheit von Magnesiumsalzen, analog den Aluminiumsalzen in charakteristischer Weise modificirt werden. F. v. L. gibt nun eine Zeichnung der Absorptionsspectren verschiedenartiger Purpurinlösungen mit und ohne Anwesenheit jener Salze und erklärt, wie sich diese Reaction zur Unterscheidung der Magnesium- und Aluminiumsalze in qualitativer Hinsicht verwerthen lasse.

Erdmetalle.

Aluminium. Zur spectralanalytischen Reaction auf Aluminium verwendet Hermann W. Vogel[3]) reine Purpurinlösung, deren Absorptionsspectrum durch Aluminiumverbindungen z. B. Alaun sehr verändert wird. Die sehr verdünnte, vorher gelbe Flüssigkeit wird durch Alaunlösung roth und zeigt dann zwei kräftige und einen schwachen Absorptionsstreif. Magnesiumlösungen zeigen dieselbe Reaction, aber in letzterem Fall vernichtet ein geringer Ueberschuss an Essigsäure die Erscheinung, während die Thonerdereaction ungeändert bleibt.

Bezüglich der Einzelheiten des anzuwendenden Verfahren verweisen wir auf die Abhandlung.

---

1) Berl. Ber. 9, 1845.
2) Berl. Ber. 9, 1641.
3) Berl. Ber. 9, 1641.

Eisen-, Mangan-, Zinksalze, Alkali- und alkalische Erdsalze geben diese Reaction nicht. Eisen- und Zinksalze stören jedoch die Reaction auf Thonerde und müssen desshalb zuerst entfernt werden. Die Empfindlichkeit der Reaction geht so weit, dass 1 Milligramm Alaun oder $^1/_{10}$ Milligramm krystallisirtes Magnesiumchlorid noch mit Sicherheit angezeigt wird. Vf. bedient sich des Taschenspectroscops à vision directe und hat an dasselbe noch ein Vergleichsprisma zur Erkennung der Helligkeitsunterschiede anbringen lassen.

Aluminiumjodid und Chlorkohlenstoffe. Aluminiumjodid, Al^2J^6, wirkt nach G. Gustavson [1]) selbst beim Erwärmen nicht auf C^6Cl^6 und C^2Cl^4. Mit C^2Cl^6 reagirt es indessen leicht nach der Gleichung: $3C^2Cl^6 + Al^2J^6 = 3C^2Cl^4 + Al^2Cl^6 + 3J^2$. Ausserdem bildet sich eine amorphe, jodhaltige Kohlenstoffverbindung. Mit Trichlorhydrin gibt Al^2J^6 stets Allyljodid, Aluminiumchlorid und freies Jod. Bei Benzolkohlenwasserstoffen wird das Chlor nur in den Seitenketten leicht mittelst Al^2J^6 durch Jod ersetzt.

Stickstoffaluminium, AlN^2, erhielt J. W. Mallet [2]) in Form gelber Kryställchen, von grösserer Härte als Topas, durch Erhitzen von Aluminium mit Soda. Die Erwartung, ein Carburet des Aluminiums zu gewinnen, zeigte sich dagegen nicht bestätigt.

Folgende Phosphate des Aluminiums hat Millot [3]) beschrieben: $(Al^2O^3)(P^2O^5)^2 + 8H^2O$; $(Al^2O^3)^2(P^2O^5)^3 + 16H^2O$; $Al^2O^3(P^2O^5) + 2H^2O$ (seither schon bekannt); $(Al^2O^3)^3(P^2O^5)^2 + 8H^2O$. Diese Salze sind alle unlöslich in Essigsäure, löslich aber in ammoniakalischem Ammoniumcitrat und -oxalat; ferner in Ammoniak und alkalischen Carbonaten.

Der Durangit, ein Mineral, welches in Durango gefunden wird, ist der Analyse unterworfen worden; dabei wurden folgende Resultate erhalten: Arsensäure 53,11 Proc., Thonerde 17,19, Eisenoxyd 9,23, Manganoxyd 2,08, Natron 13,06, Lithion 0,65, Fluor 7,67. (G. T. Brush [4]).

Ueber Ultramarin liegt eine umfangreiche Literatur vor.

Die Entwicklung der Ultramarinfabrikation schilderte Reinhold Hoffmann [5]) in kurzen Worten.

Zur Erwiederung auf die Bemerkung E. Büchner's [6]), dass die von Reinhold Hoffmann beobachteten Ultramarinkrystalle nur äusserlich blau gefärbte Quarzkryställchen seien, theilen C. Grünzweig und R. Hoffmann [7]) den Wortlaut ihrer ur-

1) Berl. Ber. **9**, 1607.
2) Ch. News. **33**, 238; Ch. Soc. J. 1876, **2**, 349.
3) Compt. rend. **82**, 90.
4) Sill. americ. J. **11**, 464.
5) Dingl. pol. J. **220**, 53.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 72.
7) Berl. Ber. **9**, 864.

sprünglichen Mittheilung an die Jury der Wiener Weltausstellung mit. Hieraus geht hervor, dass ein weisses Ultramarin erhalten worden war, in welchem sich glashelle und fast farblose Krystalle befanden, die beim Abbrennen mit Schwefel ohne ihre Form zu ändern blau wurden. An eine Verwechslung mit Quarzkrystallen ist hiernach nicht zu denken.

Die als sechseckige Plättchen erscheinenden Kryställchen wurden von Vogelsang untersucht und da sie meist das Licht einfach brechend sind, als regulär erklärt. Doch sind auch wenige doppelbrechende sowie grüne Körnchen von unbestimmbarer Form vorhanden. Auch Knapp sprach sich für das Vorhandensein von Krystallen aus.

Julius Wunder[1]) gibt an, dass die Nürnberger Ultramarinfabrik gelegentlich der Wiener Ausstellung 1873 eine Vorschrift zur Beobachtung des Absorptionsspectrums des Ultramarins vorgelegt habe, nebst einigen Zeichnungen solcher Spectren. Vf. richtet das Spaltrohr des Spectralapparats gegen die Sonne und bringt das Ultramarin mit einem farblosen Oele oder Firniss aufgeschlemmt in flachen Gefässen mit parallelen Wänden vor den Spalt; oder er bestreicht Glasplatten mit einem Brei aus Ultramarin und klarer Harzlösung, z. B. Dammar in Terpentinöl. Vf. gibt einige Spectraltafeln, aus welchen hervorgeht, dass thonerdereiches blaues Ultramarin zwischen A und a ein breites leuchtendes Band zeigt, dann ist bis gegen E hin vollkommene Absorption, von da an gegen das Violette aber continuirliches Spectrum. Bei kieselreichem Blau ist das rothe Band viel schwächer. Ausserdem sind die Absorptionsspectren von grünem und violettem Ultramarin gezeichnet.

Reinhold Hoffmann[2]) gibt hierzu eine Erläuterung warum er geglaubt hat, in seinem Bericht jene Spectraluntersuchung nicht mittheilen zu dürfen.

Eine umfangreiche Arbeit über grünes, blaues und violettes Ultramarin lieferten Eugen Dollfuss und Friedr. Goppelsröder.[3])

Nach einigen historischen Notizen führen die Verfasser Analysen des sog. thonigen Rückstandes, sowie umfassende Analysen der drei Ultramarinsorten an. Hervorzuheben ist, dass im Thonrückstand des Grün beinahe dreimal soviel Eisenoxyd als Thonerde gefunden wurde, sowie, dass das violette Ultramarin 41,8 Proc. schwefelsaures Calcium enthielt. Die Vff. geben dann eine Tabelle über die qualitativen Reactionen der verschiedenen Agentien (Säuren, auch

1) Berl. Ber. **9**, 295.
2) Berl. Ber. **9**, 494.
3) Dingl. pol. J. **220**, 337; 431.

organische, Alaunlösung, Alkalilaugen, alkalische Bleilösung, oxydirende und reducirende Körper, Ozon, Silberlösung; höhere Temperatur; Kohlenoxyd, Wasserstoff; arsenige Säure; Chlor; schmelzende alkalische Stoffe und Borax.).

Die Wirkungsweise der geprüften Reagentien, deren Zahl sehr gross ist, wird alsdann genauer, aber nur hinsichtlich der qualitativen resp. äusserlichen Umwandlung beschrieben.

Zur Ultramarinfrage lieferte W. Stein [1]) einen Beitrag, welcher anknüpfend an des Verfassers frühere Arbeiten, bezüglich der Ansicht das Ultramarin verdanke seine Farbe einer molecularen Mischung von Schwarz und Weiss, ein weiteres Beispiel in dem Kobaltultramarin mittheilt. Man betrachte dasselbe zwar als eine Verbindung von Thonerde mit Kobaltoxydul, doch zeigt ein solches im Stickstoffstrom aus Thonerdehydrat und kohlensaurem Kobaltoxydul dargestelltes Product eine pfirsichblüthrothe Farbe und nur bei Zutritt von Sauerstoff, welcher die Bildung von schwarzem Kobaltoxyd bewirke, entsteht eine blaue Farbe.

Das Thonerde-Ultramarin enthält nach Stein eine weisse Fritte, und als schwarze Substanz nahm Vf. schon früher das Schwefelaluminium an, welches in fein zertheiltem Zustand in der That schwarz erhalten werden kann.

Dollfuss und Goppelsröder konnten ihrer Angabe zu Folge durch Chlorgas nur einen sehr kleinen Theil des Aluminiums aus glühendem Ultramarin verflüchtigen, und schliessen hieraus, dass das Aluminium nicht an Schwefel gebunden sein könne.

Stein weisst nun experimentell nach, dass bei vollständiger Zersetzung des Ultramarins im Chlorstrom soviel Aluminium sich als Chlorid verflüchtigt, dass dieses ausreichend ist, im Ultramarin den in metallischer Verbindung befindlichen Schwefel ganz oder zum grössten Theile gebunden zu halten.

Die Angabe Dollfus und Goppelröder's, dass eine siedende Kupfersulfatlösung das Ultramarin nicht verändere, weisst Stein als irrig zurück, da er selbst schon im Jahre 1859 gezeigt habe, dass bei jener Einwirkung völlige Zerstörung des Ultramarins eintritt.

Carl Böttinger [2]) studirte den Einfluss wechselnder Mengenverhältnisse der Materialien für die Ultramarinfabrikation. Bei Vermehrung der Kieselsäure blieb die Nuance gut, doch entstanden im Innern der Tiegel mitunter geschmolzene Kerne; durch Vergrösserung der Menge des Schwefels im Satz konnte diesem Umstand vorgebeugt werden. Ferner wurden zahlreiche Proben mit

1) J. pr. Ch. **14,** 387.

2) Ann. Ch. **182,** 305.

Sätzen ausgeführt, die gleiches Verhältniss der Kieselsäure zur Thonerde, aber wechselnde Mengen Soda und Schwefel enthielten.

Vf. untersuchte auch die im Innern der Tiegel zuweilen gefundenen geschmolzenen Massen, welche beim Kochen mit Wasser allmählig zersetzt werden und dabei Natriumsulfid, -sulfit, -hyposulfit und -sulfat in Lösung geben. Gutes Ultramarin mit Wasser am Rückflusskühler lange Zeit gekocht, verliert etwas an gebunden gewesenem Schwefel und wird mehr grünlich. Kocht man Ultramarin mit Wasser, dem man etwas Silbernitratlösung zugefügt hatte, so entstehe Schwefelsilber; bei Zusatz von metallischem Quecksilber bildet sich Schwefelquecksilber und ausserdem entweicht Schwefelwasserstoff. Reibt man Ultramarin mit Quecksilber innig zusammen so wird die Farbe zerstört und HgS gebildet; unter gleichen Verhältnissen veranlasst basisches Bleiacetat mit Ultramarin Bildung von Schwefelblei. Auch durch heftiges Zerreiben von reinem, trockenem oder befeuchtetem Ultramarin werden alkalische Schwefelverbindungen frei, so dass sie von Wasser aufgenommen werden. Beim Glühen trocknen Ultramarins, welches zuvor längere Zeit auf 250° erhitzt war, entweicht Schwefligsäure-Anhydrid und es sublimirt späterhin viel Schwefel. Noch wasserhaltiges Ultramarin liefert beim Erhitzen Wasserdampf nebst Schwefelwasserstoff. Ultramarin mit Soda oder Soda und Kohle geglühlt, gibt ein hellgrünes Product. Grünes Ultramarin liefert beim Erhitzen mit Salmiak nach Gentele die blaue Verbindung; es entweicht dabei Wasserdampf, Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure-Anhydrid und Schwefel.

Jul. Philipp [1]) gibt eine ausführliche historische Darlegung früherer Vermuthungen über die Constitution des grünen und blauen Ultramarins und reiht hieran eigene Beobachtungen. Hervorzuheben ist, dass grünes Ultramarin durch Erhitzen mit Wasser auf 160°, sowie durch Erhitzen mit den concentrirten Lösungen mancher Metallsalze (besonders Zinksulfat) in blaues übergeht. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° nimmt das grüne Ultramarin eine hellblaue Farbe an und das Wasser löst nur geringe Mengen von Natriumverbindungen, so dass die Farbenwandlung fast ohne Gewichtsänderung erfolgt; also blieb die absolute Zusammensetzung die nämliche. Das so erhaltene blaue Ultramarin enthält auch den Schwefel in derselben Vertheilungsweise wie vorher das grüne Ultramarin.

Die Oxydationsproducte des Schwefels, welche bei der Fabrikation des Blau sich bilden, gehören daher nicht zur Constitution der Farbe und zur Erklärung des Unterschieds zwischen grünem und blauem Ultra-

1) Ann. Ch. **184**, 132; Berl. Ber. **9**, 1109.

marin bleibe nur die einzige mit allen Thatsachen im Einklang stehende Annahme übrig, dass das grüne Ultramarin einer kleinen Menge von Einfach-Schwefelnatrium, welches mechanisch oder chemisch gebunden sei, seine Farbe verdanke und dass nach dessen Entfernung die blaue Farbe hervortrete. — Durch Schmelzen von blauem Ultramarin mit Schwefelnatrium, resp. mit Sulfat und Kohle entstand wirklich grünes Ultramarin.

Kocht man grünes Ultramarin längere Zeit mit Zinkvitriollösung, so geht es in eine voluminöse hellblaue Masse über, während die Lösung Natriumverbindungen aufnimmt. Im Niederschlag ist Zink enthalten. Es findet eine tiefgehende Zersetzung statt, infolge deren sich dem Ultramarin freie Kieselsäure, Aluminium- und Zinkhydroxyd beimengt. In dieser Masse ist trotzdem die Vertheilung des Schwefels dieselbe geblieben wie vorher und es zeigt sich auch hier wiederum, dass die verschiedene Bindungsweise des Schwefels, wie sie sich bei der Behandlung mit Säuren darstellt, nicht wesentlich für die Constitution des Ultramarins ist.

Zum Schlusse gibt Vf. noch einige Notizen über das Verhalten des Ultramarins zu Silberlösung (wobei eine schmutziggelbe Masse erhalten wurde), Kupferlösung (welche Zersetzung unter Bildung von Schwefelkupfer bewirkt), Bleilösung (durch welche ein schmutziggelbes Product entstand), Quecksilberchlorid, Mangansulfat etc. Es entstanden in Folge der Zersetzung Niederschläge, in welchen die betreffenden Schwermetalle nachgewiesen werden konnten.

Gegenüber einer Bemerkung Arthur Lehmann's [1]), wonach dieser den Uebergang des blauen Ultramarins in grünes beim Glühen mit Natriumsulfat und Kohle gefunden habe, erklärt Jul. Philipp [2]), dass diess richtig sei; nach mündlicher Mittheilung von Reinh. Hoffmann werde übrigens schon seit längerer Zeit im Grossen aus Abfällen des Blau ein Grün auf ähnliche Weise dargestellt.

Eine Untersuchung Robert Lussy's [3]) über das neue violette Ultramarin, welche früher bereits besprochen wurde, ist ausführlich in Monit. scient. [3], **6**, 49 mitgetheilt.

Gallium. Mendelejeff's [4]) Bemerkungen zur Entdeckung des Galliums, bezüglich dessen Identität mit Eka-Aluminium des Mendelejeff'schen sog. natürlichen Systems der Elemente, wurden schon früher erwähnt [5]).

Eigenschaften des Galliums und seiner Salze. Lecoq de Boisbaudran [6]) hatte neuerdings etwas mehr als 0,5

1) Berl. Ber. **9**, 1376.
2) Berl. Ber. **9**, 1597.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 50.
4) Phil. Mag. [5], **1**, 542.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 51.
6) Bull. soc. chim. **25**, 433. S. auch Compt. rend. **82**, 168, 1036, 1098; **83**, 611, 636, 663, 824.

Gramm des neuen Metalls dargestellt und beschreibt nun dessen Eigenschaften genauer. Im geschmolzenen Zustand ist es silberweiss, verliert aber beim Erstarren merklich seinen Glanz und wird bläulich; es kann in abgestumpften Octaëdern krystallisirt erhalten werden. Der Schmelzpunkt ist jetzt genauer zu 30,15° bestimmt und das früher zu 4,7 bestimmte spec. Gewicht, ist nach neueren Versuchen als 5,956 erkannt worden. Das von Mendelejeff vorausgesagte sog. Ekaaluminium, welches mit Gallium zusammenfällt, sollte nach M's. Berechnung 5,9 specif. Gewicht besitzen und wird somit jene wichtige Theorie auch hierdurch wiederum bestätigt.

Reine Galliumlösung wird bei Gegenwart von Essigsäure und Ammoniumacetat durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, dagegen geht bei Gegenwart von Zink auch Gallium in den Niederschlag. Eine ammoniakalische Lösung reinen Galliums wird durch Schwefelammonium nicht getrübt; bei Gegenwart von Zink fällt Gallium mit nieder. Aus einem Gemenge von Aluminium- und Galliumsalzen schlägt Natriumcarbonat zuerst vorwiegend Gallium nieder, was mit der Ansicht, dass Gallium zwischen Aluminium und Indium eingereiht werden müsste, nicht harmonirt, da Indium durch Natriumcarbonat erst nach dem Gallium gefällt wird. Galliumchlorid und -sulfat lassen sich durch schwach essigsaures Ammoniumacetat nur fällen, wenn sie selbst neutral waren.

Galliumchlorid bildet zerfliessliche und sehr leicht lösliche Krystallnadeln. Seine concentrirte Lösung wird durch Wasser getrübt und der Niederschlag (ohne Zweifel ein Oxychlorür) löst sich dann nur langsam in verdünnter Salzsäure.

Wenn man concentrirte Galliumchloridlösung genügend mit Salzsäure versetzt, so lässt sie sich hierauf ohne Trübung verdünnen; die Flüssigkeit trübt sich jedoch beim Erhitzen und klärt sich wiederum beim Erkalten.

Galliumsulfat ist nicht zerfliesslich und bildet mit kaltem Wasser eine Lösung, die beim Erhitzen trüb, beim Erkalten aber wieder klar wird.

Gallium-Ammoniumalaun konnte in Krystallen erhalten werden.

Die Gewinnung des Galliums geschieht im Allgemeinen auf folgende Weise. Die Erze werden mit Salz-, Schwefelsäure oder Königswasser behandelt; die Lösung ist dann mit Zink zu fällen und der gelatinöse Niederschlag in Salzsäure aufzulösen. Hierauf wird abermals mit Zink ausgefällt und dann in die salzsaure Lösung des so erhaltenen Niederschlags Schwefelwasserstoff geleitet. Die filtrirte Flüssigkeit ist nach dem Verjagen des gelösten Gases mit Natriumcarbonat partiell zu fällen, bis der Niederschlag kein Gallium mehr

enthält, was mit Hülfe des Spectroscops zu erkennen ist. Der Niederschlag wird nun in Schwefelsäure gelöst, abgedampft bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen und mit Wasser behandelt, worauf das entstandene basische Galliumsalz noch heiss abfiltrirt wird. Man löst es in verd. Schwefelsäure fügt überschüssige Kalilauge zu, welche Eisen ausfällt, das Gallium aber wieder löst, filtrirt und scheidet durch Einleiten von Kohlensäure Galliumoxyd aus. Dasselbe wird in möglichst wenig Schwefelsäure gelöst, mit schwach saurem Ammoniumacetat versetzt und in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man filtrirt und erhitzt zum Sieden, wobei das meiste Gallium sich abscheidet und nun heiss abzufiltriren ist.

Die Flüssigkeit wird mit anderen Rückständen und Erzen späterhin verarbeitet. Jener Galliumniederschlag wird in Schwefelsäure gelöst und der Lösung Kalilauge im Ueberschuss zugefügt und dann filtrirt. Die so erhaltene alkalische Lösung wird nun der Electrolyse unterworfen, wobei sich das Galliummetall an der Platinplatte abscheidet. Es wird hierauf noch $^1/_2$ Stunde lang mit verdünnter Salpetersäure digerirt und ist dann als rein zu betrachten.

Lecoq de Boisbaudran [1]) legte der Pariser Akademie Gallium in kleinen octaëdrischen Kryställchen vor, welche klinorhombisch zu sein scheinen. Messungen erlaubten die etwas unebenen Flächen der Krystalle nicht.

Indium. Arthur W. Clayden und Charles T. Heycock [2]) beschrieben das Spectrum des Inductionsfunkens, welcher zwischen zwei Spitzen von Indiummetall überspringt. Sie finden darin 16 Linien zwischen 6906 und 4101, von denen besonders die Linien 6193, 5250 und 4510 intensiv sind.

Cerit- und Godolinitmetalle. Specif. Wärme. Die specif. Wärme des Didyms wurde von N. F. Hillebrand [3]) mittelst des Eiscalorimeters zu 0,04563 bestimmt. Legt man dem Didymoxyd die Formel DiO bei, so ergibt sich für die Atomwärme 4,40, d. h. eine Zahl, die so wenig im Einklang mit derjenigen der übrigen Elemente steht, dass die Formel DiO unzulässig erscheint. Für Di^2O^3 ergibt sich 6,60, was durchaus harmonirt und die Richtigkeit dieser Formel beweist.

Die specif. Wärme des Lanthans ergab sich zu 0,04485. Das Oxyd des Lanthans ist daher analog La^2O^3.

Für Cer wurde die specif. Wärme zu 0,04479 gefunden. Hieraus ergeben sich die Oxyde als Ce^2O^3 und CeO^2.

Mendelejeff hatte in Folge seiner Betrachtungen über die

---

1) Compt. rend. **83,** 1044.
2) Phil. Mag. [5] **2,** 387.
3) Pogg. Ann. **158,** 71.

Atomanalogie vorgeschlagen, die Atomgewichte der Cer- und Yttriummetalle auf das Anderthalbfache zu erhöhen und die basischen Oxyde als R^2O^3 zu betrachten.

Diese Anschauung ist nun als bewiesen anzusehen, durch die von Hillebrand ausgeführte Bestimmung specifischer Wärme der drei Cermetalle; Cer, Lanthan und Didym. Cer hätte demnach als neues Atomgewicht 138, resp. 140,5; Lanthan 139,2; Didym 144, resp. 144,75 resp. 147; Yttrium 92,55 resp. 89,5 und Erbium 168,9 resp. 170,5 nach anderen Bestimmungen.

C. Rammelsberg [1]) gibt nun nach diesen neuen Atomgewichten umgerechnet die Formeln der Mineralien der Cer- und Yttriumgruppe, worauf verwiesen werden muss.

Schwermetalle.

Zink. Electrolytische Abscheidung. A. Mascazzini und G. Parodi [2]) ist es gelungen, Zink electrolytisch in compactem Zustande auf Platin niederzuschlagen. Sie benutzen dieses Verfahren bei Analyse von Zinkerzen.

Zinkwasserstoff. Albert R. Leeds [3]) erblickt in dem Umstand, dass eine Wasserstoffflamme oft stark blau gefärbt erscheint einen besonderen Beweisgrund für die Existenz eines Zinkwasserstoffs.

Zinkchlorid-Ammoniak. Ueber Krystalle, welche sich in Leclanché [4]) -Elementen [Zinkplatte und Kohlenplatte (letztere mit einer Mischung von Gaskohlen- und Braunsteinpulver umgeben) sind mit conc. Salmiaklösung in Berührung] hatte früher George E. Davis berichtet und den von ihm beobachteten weissen Krystallen die Formel $ZnH^2O^2 \cdot NH^4Cl$ beigelegt. E. Priwoznik [4]) wendet hiergegen ein, dass die von ihm analysirten glashellen Krystalle die Zusammensetzung $ZnCl^2 \cdot (NH^3)^2$ besässen. Diese Krystalle werden sofort weiss und gehen in ein basisches Oxychlorid des Zinks über, sobald sie mit Wasser in Berührung kommen. Höchst wahrscheinlich hat Davis ein derartiges halbzersetztes Product in Händen gehabt.

Cadmium. Doppelsalze. J. M. Eder [5]) besprach in einer grösseren Arbeit viele Cadmiumdoppelsalze und deren Verwendung zur Jodirung des Collodiums. Eine Tabelle über die Lös-

1) Berl. Ber. **9**, 1580.
2) Gaz. ch. it. **6**, 537; Berl. Ber. **10**, 84.
3) Berl. Ber. **9**, 1456.
4) Berl. Ber. **9**, 612.
5) Dingl. pol. J. **221**, 189.

lichkeit verschiedener Jodide, Bromide, Doppeljodide und Doppelbromide des Cadmiums, Kaliums, Natriums und Ammoniums in Wasser, absol. Alkohol, Aether und Aether-Alkohol (1 Vol. : 1 Vol.).

Kupfer. Wirkung von Salzlösungen auf Kupfer. Die Wirkung des Wassers und verschiedener Salzlösungen auf Kupfer prüfte Th. Carnelly.[1] Angewandt wurde destill. Wasser, ferner die Lösung von Kalium- und Natriumnitrat, Calcium- Kalium- und Magnesiumsulfat, Kalium- und Natriumcarbonat, Kalium- und Natriumchlorid, Ammoniumsulfat, -nitrat und -chlorid; ausserdem auch Gemische von Salzlösungen. Das Kupfer wurde in allen Fällen angegriffen, besonders aber bei Gegenwart von Ammoniumsalzen.

Silberweisse Legirung. 70 Thle. Kupfer, 30 Thle. Mangan und 20—35 Thle. Zink geben nach A. Parkes[2]) eine silberweisse Legirung, die sich bei Rothgluth walzen und hämmern lässt. Hat die zu bereitende Legirung keine hohe Temperatur auszuhalten, so wird folgende Zusammensetzung vorgeschlagen: 49 Kupfer, 21 Mangan, 5—10 Eisen und 5—10 Zink. Es sind noch einige andere Proportionen mitgetheilt. Das für diese Legirungen erforderliche Loth besteht aus 7 Kupfer, 3 Mangan und 1—2 Silber.

Kupferprobe. Ueber die durch Verflüchtigung eintretenden Verluste bei der Kupferprobe im Tiegel hat Joseph Roskell[3]) Versuche angestellt.

Um Kupfer, Cadmium und Wismuth nachzuweisen wird vorgeschlagen, Kaliumeisencyanür zu der Lösung der drei Metalle zuzusetzen. Die Lösung, welche nur wenig freie Säure enthalten sollte, wird dann mit Cyankalium gelinde erwärmt, wodurch das Kupfer und Cadmium gelöst werden, während das Wismuth als Hydrat ungelöst zurückbleibt. (M. W. Iles.[4])

Kupferoxydul. Eine Lösung von Kupferoxydul in Ammoniak empfiehlt Sergius Kern[5]) zur Absorption des Sauerstoffs bei Gasanalysen. Die Mittheilung enthält übrigens nur Bekanntes.

Wird Kupferlösung mit Natriumhyposulfit bis zur Entfärbung versetzt, so ist bekanntlich tetrathionsaures Kupferoxydul entstanden, welches im Ueberschuss des Natriumhyposulfits gelöst ist. Vermischt man diese Flüssigkeit mit der aus Kupfersulfat und Ammoniak zu erhaltenden blauen Lösung, so scheidet sich bei längerem Stehen ein

---

1) Ch. News. **33,** 199; Ch. Soc. J. 1876, **2,** 1.
2) Berl. Ber. **9,** 205; Dingl. pol. J. **219,** 468.
3) Ch. News. **33,** 77.
4) Americ. Ch. **6,** 407.
5) Ch. News. **33,** 5.

violettes Salz in Krystallen aus, welches mit Kaliumchlorat gemischt unter Funkensprühen explodirt [1]).

Kupferchlorür. Bekanntlich schwärzt sich eine Kupferplatte, welcher durch Behandlung mit Chlorgas, Kupferchlorid oder Quecksilberchlorid ein Ueberzug von Kupferchlorür ertheilt ist im Sonnenlicht so stark, dass Photographien in dieser Weise hergestellt werden können. E. Priwoznik [2]) fand, dass eine salzsaure Kupferchlorürlösung, welche innerhalb einer Kohlensäure-Atmosphäre dargestellt worden war, eine Kupferplatte nicht veränderte und auch für Sonnenlicht nicht empfindlich machte. Wurde aber die Kohlensäure durch Luft verdrängt, so ertheilte die braun gewordene Flüssigkeit dem Kupfer eine lichtbraune Farbe und die erwähnte Lichtempfindlichkeit. Am besten wird eine Lösung von Kupferchlorid verwendet. Kupferhaltige Legirungen in solche Lösung getaucht dunkeln weniger stark nach als reines Kupfer. Zum Legiren mit Gold ungeeignete, unreine Kupfersorten des Handels sollen durch geringere Schwärzung bei solcher Behandlung sich erkennen lassen.

Cloud [3]) berichtet über einen australischen Atacamit. Er fand, dass sich beim Erhitzen desselben im Rohre neben CuO freier Sauerstoff und CuCl (Kupferchlorür) bildet.

Kupfersulfat und Chlorwasserstoffgas. Entwässertes Kupfersulfat nimmt nach C. Hensgen [4]) Chlorwasserstoffgas beim Darüberleiten des letzteren auf und färbt sich dunkelbraun. Es scheint $CuSO^4 \cdot 2HCl$ gebildet zu werden, wobei vielleicht auch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Ohne Zweifel spielt die Verbindung(?) beim Deacon'schen Chlorgewinnungsprozess eine wichtige Rolle und gibt beim Erhitzen im Luftstrom in der That Chlor.

Hydrate des Kupfersulfats. Man kennt bereits folgende Hydrate des Kupfersulfats: $CuSO^4 \cdot H^2O$; $CuSO^4 \cdot H^2O + H^2O$; $CuSO^4 \cdot H^2O + 4H^2O$; $CuSO^4 \cdot H^2O + 5H^2O$; $CuSO^4 \cdot H^2O + 6H^2O$. Das Salz $CuSO^4 \cdot H^2O + 2H^2O$ hat bereits Berzelius erwähnt, als entstehend beim Verweilen des gewöhnlichen Vitriols in trockner, 25—30^0 warmer Luft; L. Magnier de la Source [5]) gibt nun an, dass dasselbe auffallender Weise viel constanter sei als das Salz mit 4 Mol. Krystallwasser, welches im Vacuum alle 4 Mol. desselben verliert, während jenes Salz unverändert bleibt. Es bildet ein bläuliches Pulver, welches mit Wasser Wärme entbindet.

Cuprocyanverbindungen. Durch Auflösen von aus Kupfersulfat mit Kali frisch gefälltem und gewaschenem Kupferoxyd in

---

1) Polyt. Notizbl. v. Böttger. 1875, 319; Arch. Pharm. [3], **9,** 471.
2) Dingl. pol. J. **221,** 38.
3) Ch. News. **34,** 354.
4) Berl. Ber. **9,** 1674.
5) Compt. rend. **83,** 899.

kalter Cyankaliumlösung und vorsichtiges Abdampfen erhielt Vidau [1]) weisse Krystalle, welche Kupfer enthalten ohne die gewöhnlichen Kupferreactionen zu zeigen. Hiernach kann es nicht als Doppelcyanür $CuCy^2 \cdot 2KCy$ aufgefasst werden, sondern muss als ein Cuprocyankalium $(CuCy^4)K^2$ zu bezeichnen sein. Säuren, besonders Weinsäure fällen aus der Lösung des Körpers einen weissen Niederschlag, welcher wohl als correspondirende Cuprocyanwasserstoffsäure betrachtet werden muss. Salpetersäure zersetzt die Cuprocyangruppe. Die Lösung des Kaliumsalzes gibt mit den Lösungen vieler Schwermetalle gefärbte Niederschläge. — Eine $(Cu^2Cy^4)K^2$ zusammengesetzte Verbindung, welche bräunliche Säulen bildet, entsteht, wenn der aus alkalischer Kupfersulfatlösung mittelst Glucose gefällte Niederschlag, ein Gemenge von Kupferoxydul und Kupfer, in Cyankalium gelöst wird. Diese Verbindung zeigt ein der erst beschriebenen ganz ähnliches Verhalten.

Kupferoxyd-Eisenoxydsulfat. Aus den Minen bei Santiago (San-Francisco) erhielt Domeyko [2]) hellhimmelblaue Krystalle, welche in ihrer Zusammensetzung der Formel eines Alauns gleichen, in welchem Eisenoxyd die Stelle der Thonerde und Kupferoxyd die Stelle des Kaliumoxyds vertritt. Der Wassergehalt sei schwankend. Analysen sind nicht angegeben.

Enysit nannte J. H. Collins [3]) ein neues Mineral aus Cornwall; es besitzt die Formel $CuSO^4 + CuH^2O^2 + 3Al^2(OH)^6 + 12H^2O$.

Quecksilber. Die specifische Wärme des Quecksilbers nimmt nach A. Winkelmann [4]) bei steigender Temperatur nicht zu, sondern ab, wenn auch nur wenig. Den Versuchen zufolge vermindert sich die spec. Wärme von 0° bis 100° um fast 2 Proc.

Quecksilberquellen. N. Thomas [5]) erwähnt das Vorkommen intermittirender Quecksilberquellen im Departement Herault.

Die Bestimmung des Quecksilbers führen Tuson und E. Neison [6]) nach Hannay's Prozess in der Weise aus, dass zu der alkalischen Lösung der Quecksilberverbindung Ammoniak oder ein Ammoniumsalz gefügt wird, wodurch ein opalescirender weisser Niederschlag entsteht. Titrirte Cyankaliumlösung wird nun so lange zugefügt bis der Niederschlag gelöst und die bläuliche Opalescenz verschwunden ist. Die Genauigkeit der Methode soll befriedigend sein.

E. de Souza [7]) hat durch Erhitzen von quecksilberreichen

---

1) Arch. Pharm. [3], **9,** 355. Ausz. aus: Journ. de Pharm. et de Chim. [4], **22,** 321.
2) Compt. rend. **83,** 452.
3) N. J. Min. 1876, 868.
4) Pogg. Ann. **159,** 152.
5) Compt. rend. **82,** 1111.
6) Ch. News, **33,** 238.
7) Berl. Ber. **9,** 1050.

Amalgamen im Dampf von Schwefel (a), Quecksilber (b) und Dyphenylamin (c) folgende Legirungen erhalten.

a) Au^9Hg $Ag^{13}Hg$ $Cu^{16}Hg$ K^2Hg Na^3Hg.
b) Au^9Hg $Ag^{11}Hg$ $Cu^{14}Hg$ Pb^8Hg.
c) Au^8Hg Ag^4Hg $Cu^{14}Hg$.

Dampfdichte des Calomels. Bei 440° ist die Dichte des aus Calomel erhaltenen Dampfes nur halb so gross, als die Atomtheorie verlangt. Odling hatte hieraus den Schluss gezogen, dass bei jener Temperatur der Calomel zerfallen sei in Quecksilber- und Sublimatdampf. Einen weiteren Beweis hierfür fand Odling in dem Umstand, dass ein Goldstreifen sich in Calomeldampf amalgamirt und mit Sublimat bedeckt.

Erlenmeyer hatte gleichfalls einen Versuch angestellt, welcher die Bildung von Quecksilberkugeln und Quecksilberchlorid beim starken Erhitzen von Calomel in einem mit langer Röhre versehenen Glasballon nachwies. H. Debray [1]) wendet gegen letzteren Versuch ein, dass bei so hoher Temperatur das Glas durch die Calomeldämpfe lebhaft angegriffen werde, wodurch Chloralkali entstehe und Quecksilber sich ausscheide. Diese Umsetzung sei leicht beim Erhitzen eines Gemenges von Calomel mit Glaspulver zu beobachten. Die Anwendung von Glasgefässen sei daher bei Beurtheilung der Frage hinsichtlich der ev. Dissociation des Calomeldampfes zu vermeiden. Dass sich ein Goldblatt in Calomeldampf von 440° nicht amalgamirt, wurde von Lebel darauf zurückgeführt, dass eine jede amalgamirte Goldfläche bei 440° alles Quecksilber verliert.

Debray fand, dass selbst in Quecksilberdampf von 1 Atmosphäre Spannung keine Amalgamirung bei 440° eintritt, noch viel weniger kann diess vom Dampfe des Calomels erwartet werden, in welchem der Quecksilberdampf nach Odling's Hypothese nur 1/2 Atmosphäre Spannung besitzen würde. Debray bediente sich daher eines Platingefässes, in welchem Calomel bei 440° verdampft wurde und tauchte in den Dampf eine U-Röhre aus vergoldetem Silber, durch welche kaltes Wasser geleitet wurde. So condensirte sich der Dampf bei niedriger Temperatur ohne weitere Umwandlung und nach einigen Secunden hatte sich die Röhre mit einem grauen, aus Calomel und metallischem Quecksilber bestehenden Pulver überzogen. Indess erlaubt die geringe Menge des freien Quecksilbers nicht, die Dissociation des Calomels als eine vollständige aufzufassen, wie diess Odling that. Die Disociation ist im Gegentheil eine ausserordentlich begrenzte und die Dampfdichte des Calomels nach wie vor zu den abnormen zu rechnen.

1) Compt. rend. 83, 330.

Schwefelquecksilber löst sich nach M. C. Méhu[1]) selbst beim Kochen nicht in concentrirter Natronlauge; fügt man aber eine kleine Menge Schwefel oder Alkalisulfid hinzu, so werden beträchtliche Mengen des Quecksilbersulfids gelöst. Da reines Natriummonosulfid nicht im Stande ist, jenen Körper zu lösen, so muss die Anwesenheit von Natriumhydroxyd als unumgänglich nöthig bezeichnet werden. Am meisten Quecksilbersulfid (schwarzes oder rothes) löse sich bei einem Verhältniss von 2 Theilen krystallisirtem Natriummonosulfid, 2 Theilen Natronlauge (vom spec. Gew. 1,33) auf 1 Theil Schwefelquecksilber. Man erhält eine vollkommene Lösung von Quecksilbernatriumsulfid, welche orangerothe Farbe besitzt, die um so dunkler wird, je mehr Polysulfuret (? Ref.) in Lösung ist. Durch Verdünnen mit viel Wasser kann alles gelöste Quecksilbersulfid in amorphem, schwarzem Zustand ausgefällt werden; bei Gegenwart genügender Menge von Aetzalkalien gelingt diess jedoch nicht. Säuren, auch H^2S scheiden alsbald schwarzes Quecksilbersulfid aus; ebenso wirken die Lösungen der Alkalihydrocarbonate.

An der Luft entwickelt die Flüssigkeit in Folge von Kohlensäureaufnahme H^2S und es scheiden sich zuerst Krystalle von Natriumcarbonat ab, welche bis zu 5 Proc. HgS enthalten, dann aber rothe oder rothbraune Krystalle von HgS selbst. Bei Anwesenheit von Polysulfuret in der Lösung verunreinigen sich diese Krystalle mit abgeschiedenem Schwefel. — Die Schwefelquecksilberkrystalle bilden hyacinthrothe, hexagonale Prismen oder Tafeln, welche sich chemisch wie Zinnober verhalten. (Eine Analyse ist an citirter Stelle nicht angegeben. Ref.)

Wird Zinnober mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. 3 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt, so entsteht nach Friedrich Gramp[2]) ein weisses, aus Prismen bestehendes Pulver. Leichter gelingt die Operation bei Anwendung von schwarzem Quecksilbersulfid. Die Analyse des Products ergab die Formel $HgO \cdot 6HgS \cdot 2Hg(NO^3)^2 + 12H^2O$; unterscheidet sich also wesentlich von dem Sulfidnitrat Barfoed's und Heumann's.

Quecksilberoxydjodat. Die Angabe Rammelsberg's und Pleischl's, dass Quecksilberoxydjodat nicht durch Fällung erhalten werden könne, fand C. A. Cameron[3]) nur für Quecksilberchlorid zutreffend; Quecksilberoxycyanidlösung scheidet auf Zusatz von Jodsäure das Jodat als weisses Pulver aus. Dasselbe Product erhält man auch aus Quecksilberoxydnitrat oder -acetat. Das Jodat löst sich leicht in den Chloriden, Bromiden, Jodiden und Cyaniden

1) Pharm. Z. Russl. **15,** 321, aus Journ. de Pharmacie et de Chimie 1876.
2) J. pr. Ch. **14,** 299.
3) Ch. News. **33,** 253.

und Cyanaten der Alkalimetalle; ferner in Natriumhyposulfit und in Chlorwasserstoffsäure. Beim Auflösen in Chloriden etc. der Alkalimetalle und Abdampfen bilden sich zuerst Krystalle von Alkalijodat, während Quecksilberchlorid etc. gebildet wird, welches sich dann mit dem Alkalichlorid etc. zu verschiedenartigen Doppelsalzen vereinigt. Die Lösung des Quecksilberjodats in Natriumhyposulfit gibt mit Salzsäure einen rothen und die Lösung in Chlorammonium mit Ammoniak einen weissen Niederschlag. Quecksilberjodid und Kaliumchlorat mit Wasser auf 200° erhitzt, setzen sich bei Ueberschuss des Chlorats um in Kaliumjodat und Quecksilberchlorid. — Nachträglich [1]) bemerkt Vf., dass sich Quecksilberjodat in 2 Mol. Bromkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium löst, wenn die Lösung siedend ist; in der Kälte sind 3 Molecüle nöthig. 4 Mol. Jodkalium lösen 2 Mol. Quecksilberjodat.

Quecksilbercyanidlösung absorbirt Phosphorwasserstoffgas unter Bildung eines gelben Niederschlags und Entwicklung von Cyanwasserstoff. Der Niederschlag wird beim Erwärmen und durch Sonnenlicht unter theilweiser Reduction zu metallischem Quecksilber schwarz. Bei alkalischer Quecksilbercyanidlösung ist der Niederschlag beständiger; beim Trocknen beginnt er sich zu zersetzen. An der Luft auf 90° erhitzt, fängt der Körper Feuer und es hinterbleibt Phosphorsäure, Quecksilber und kohlige Materie. Im Glasröhrchen erhitzt, liefert die Substanz Cyangas und Phosphorwasserstoff; Salpetersäure oxydirt sie, verd. Salzsäure und Schwefelsäure greifen sie jedoch nicht an. Als Zusammensetzung wurde gefunden: 1,65 Proc. C, 84,72 Proc. Hg, 4,30 Proc. H, 5,47 Proc. P und etwa 5,0 Proc. N. (W. R. H. [2])

In alkoholischer Quecksilbercyanidlösung bewirkt Arsenwasserstoff einen rothbraunen Niederschlag, der gleichfalls lichtempfindlich ist.

Antimonwasserstoff liefert einen Niederschlag von metallischem Quecksilber. (W. R. H. [3])

Quecksilbermineralien. Ein in Caracoles (Chili) vorkommendes Silber-Quecksilber-Chlorojodür beschreibt Domeyko [4]) und glaubt es für eine Verbindung von Chlorsilber mit Quecksilberjodür ansehen zu können. Beweise sind jedoch nicht gegeben.

Pseudomorphosen von Zinnober nach Antimonglanz mit schwarzem Schwefelquecksilber als Zwischenglied beschrieb F. Sandberger [5]) und versuchte den stattgehabten eigenthümlichen Umwandlungsprozess zu erklären.

1) Ch. News. **33**, 272.
2) Ch. News **34**, 167.
3) Ch. News. **34**, 167.
4) Compt. rend. **83**, 451.
5) N. Rep. Ph. **25**, 107.

Silber. Gewinnung. Die sehr kieselreichen Silbererze von Utah enthalten nach Antony Guyard [1]) Chlorsilber in solch unlöslichem Zustand, dass die Hyposulfite der Alkalien es kaum irgend zu lösen vermögen; die Gangart ist vollkommen unlöslich. Um das Silber auf nassem Weg löslich zu machen, empfiehlt Vf. dem gepulverten Mineral Kochsalz und Salzsäure zuzusetzen, einige Zeit zu kochen und dann allmälig Braunstein zuzufügen. Nahezu alles Silber findet sich nun in Lösung und kann sammt Blei und Kupfer durch Eisen ausgefällt werden. Der zu erhaltende Metallkuchen ist dann in gewöhnlicher Weise auf Feinsilber zu verschmelzen.

Antimon und schwefelhaltige Silbererze Bolivia's, die auf trocknem Weg nur sehr schwierig verarbeitet werden können, empfiehlt Anthony Guyard [2]) mit concentrirter Schwefelsäure so lange zu erhitzen bis die Einwirkung beginnt. Es entweicht schweflige Säure und Schwefel in Dampfform. Schliesslich behandelt man die Masse mit Wasser, decantirt die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit und fällt das Silber mittelst Eisen oder Kupfer.

Die zur Extraction des Silbers in Georgetown (Nordamerika) benutzte Methode nach Kiss wurde von D. W. Brunton [3]) näher beschrieben. Die Erze werden mit einer Chlornatrium und Eisenchlorür enthaltenden Flüssigkeit digerirt, während gleichzeitig schweflige Säure und Wasserdampf eintritt. Alles Kupfer geht als Chlorid in Lösung, während Chlorsilber sich abscheidet. Aus dem dekantirten Niederschlag wird dann durch Digestion mit unterschwefligsaurem Calcium das Chlorsilber extrahirt. Aus der Lösung wird das Silber durch Schwefelcalcium als Schwefelsilber ausgefällt. Man trocknet es und reducirt im Flammofen. Aus der kupferhaltigen Eisenlösung scheidet man das Kupfer durch Eisen ab und regenerirt hierdurch die Flüssigkeit; ebenso wird das gebrauchte Schwefelcalcium durch schweflige Säure in Hyposulfit überführt.

In der Gold- und Silberscheideanstalt vorm. H. Rössler [4]) in Frankfurt a. M. wird das Silber neuerdings nicht mehr wie früher aus schwefelsaurer Lösung durch Kupfer ausgeschieden, sondern die mit Wasser verrührten Sulfatkrystalle werden durch Eisenabfälle reducirt. Viele Silbersorten enthalten Platin und Palladium, so z. B. das Silber von Commern und Mechernich an der Eifel 0,0058 Proc. Platin und 0,0053 Proc. Palladium.

In der Fabrik wurden im Jahre 1875 auf ein Scheidequantum von etwa 500,000 Pfund brutto 12 Pfund Platin und 2 Pfund Palladium gewonnen.

---

1) Bull. soc. chim. **25**, 99.
2) Bull. soc. chim. **26**, 6.
3) Dingl. pol. J. **222**, 177.
4) Ann. Ch. **180**, 240.

Auch Selen wird in einer mehrere Pfunde jährlich betragenden Menge aus den Lösungen gewonnen, wahrscheinlich stammt es aus den Säuren, doch kann auch Selensilber eben so gut wie Schwefelsilber im geschmolzenen Silber enthalten sein. Vf. erwähnt dann noch eines dem Osmium-Iridium ähnlichen Körpers, welcher beim Auflösen des Palladiumkönigs zurückbleibt und eine Verbindung von 1 Aequiv. Palladium und 1 Aequiv. Selen ist.

Ernst von Bibra[1]) bespricht die zur Gewinnung des Silbers aus Cyansilberbädern vorgeschlagenen Methoden von Ney, Gräger und Robinson und empfiehlt die zur Versilberung unbrauchbar gewordenen Bäder mit Schwefelsäure zu behandeln, wobei sich nach dem ersten Aufbrausen ein gelblich gefärbter Niederschlag, welcher alles Silber, aber auch noch Kupfer, Zink und Eisen enthält, rasch absetzt. Dieser Niederschlag wird ziemlich stark geglüht und die erhaltene schwärzliche Masse mit Salpetersäure digerirt. Aus der Lösung scheidet Salzsäure vollständig reines Chlorsilber aus. Der in Salpetersäure unlösliche, schwarze Rückstand enthält noch sehr geringe Mengen von Silber, welches durch Ammoniak ausgezogen werden kann und daher wohl Chlorsilber ist. Weiter discutirt Vf. die zur Reduction des Chlorsilbers vorgeschlagenen Methoden und gibt dem Verfahren Gräger's den Vorzug, welches die ammoniakalische Chlorsilberlösung durch Zink reducirt.

Electrolytisch abgeschiedenes Silber. Aus der wässrigen Lösung seiner Salze wird das Silber durch electrische Ströme bekanntlich in 3 Formen abgeschieden; krystallisirt, schwammig und schwarz. M. Kirmis[2]) untersuchte eingehend die Bildung der dendritischen, krystallisirten Ablagerung, deren Wachsthumsrichtungen durch die electromotorische Kraft, Stromintensität, Concentration der Lösung und Form der positiven Electrode beeinflusst werden.

Wirkung der Wärme auf Chlor-, Brom und Jodsilber. Das Verhalten des Chlor-, Brom- und Jodsilbers, sowie dasjenige bestimmter Gemische derselben in der Hitze wurde von G. F. Rodwell[3]) bezüglich der Schmelzpunkte, der Dichtigkeit, der Contraction etc. ausfürlich untersucht.

Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers. Es ist bekannt, dass gewisse Körper wie Tannin, Silbernitrat, Morphin, gelbes Blutlaugensalz etc. im Stande sind die Lichtempfindlichkeit des Jod-

---

1) N. Rep. Ph. **25**, 555; J. pr. Ch. **14**, 185.

2) Pogg. Ann. **158**, 121.

3) R. Soc. Proc. **23**, 97; **25**, 280, 292; siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1874, 93; 1875, 64; 428.

silbers bedeutend zu erhöhen; Hermann W. Vogel [1]), welcher früher nachgewiesen hatte, dass jene Stoffe darum als Sensibilisatoren wirken, weil sie Jod chemisch zu binden vermögen und daher die Reduction des Jodsilbers befördern, prüfte das Verhalten des Bromsilbers in gleicher Hinsicht. Die Empfindlichkeit des Letzteren wurde durch Silbernitrat wesentlich gesteigert, durch Tannin viel weniger; durch Pyrogallussäure, Gallussäure, Morphin (die Jodsilber sehr empfindlich machen) wird Bromsilber unempfindlicher. Dies gilt jedoch nur für das aus einer überschüssiges Silbernitrat enthaltenden Lösung gefällte Bromsilber, während solches, welches bei Gegenwart überschüssigen Bromkaliums gefällt wurde, durch jene Sensibilisatoren bedeutend lichtempfindlicher gemacht wird. Als Ursache für dieses Verhalten ist die Anwesenheit geringer Mengen der im Ueberschuss gelöst gewesenen Verbindungen anzusehen, welche auch nach dem Auswaschen im Bromsilber zurückbleiben.

Durch Ueberziehen der mit Bromsilber präparirten Platten mit Lösung von Naphtalinroth, zeigte sich, dass die zuvor in Höllenstein getauchten, dann gewaschenen und getrockneten Platten für Gelb höchst empfindlich geworden waren. Eine mit überschüssigem Bromkalium präparirte Bromsilberplatte liess jedoch keine Spur Empfindlichkeit für Gelb erkennen. Auch Tannin- und Morphinüberzüge mit Naphtalinroth, wirken ebenso für gelb empfindlich machend wie Silbernitrat mit Naphtalinroth. Letzteres (ebenso verhält sich auch Cyanin) besitzt für sich jene Fähigkeit nicht. Vogel unterscheidet daher zwischen optischen Sensibilisatoren (Naphtalinroth etc.) und chemischen Sensibilisatoren (Tannin, Silbernitrat etc.)

Silbersuperoxyd und Chlor. Die Einwirkung des Chlors auf Silbersuperoxyd studirten Walther Spring und P. Arisqueta [2]) im Hinblick auf die daraus abzuleitenden Folgerungen bezüglich der Constitution der Superoxyde.

Bei 40—50° bildet sich ein dunkelgelbes Gas und Chlorsilber. Der Prozess verläuft in 2 Phasen: $Ag^2O^2 + 2Cl^2 = Cl^2O^2 + 2AgCl$ und $2Cl^2O^2 = Cl^2O^4 + Cl^2$. Da man somit zu einem höheren Oxyd des Chlors gelangt unter Anwendung eines Hyperoxyds, so glaubten die Vff. für die Oxyde des Chlors und die des Silbers analoge Constitution annehmen zu müssen.

Peroxyde anderer Metalle ergaben nie das Chorochlorürsäure-Anhydrid Cl^2O^4, weil die Reaction erst bei so hoher Temperatur eintritt, das diese Verbindung zerfällt. Im Allgemeinen wirkt somit

1) Berl. Ber. **9,** 667; Siehe auch Jahresb. f. r. Ch. 1875, 63.

2) Bull. Acad. Belg. **42,** 565.

das Chlor auf Hyperoxyde gerade wie auf in Wasser gelöste oder suspendirte Oxyde.

Silbernitrat und Wasserstoff. Albert R. Leeds[1]) leitete Wasserstoffgas durch Röhren, welche mit Silbernitratlösung befeuchtete Bimssteinstücke enthielten. Es bildeten sich citrongelbe Krystalle von Silbernitrit. Ferner wurde Wasserstoff durch saure Eisenvitriollösung, conc. Schwefelsäure, gereinigtes Aetzkali und durch mehr als 20 Fuss lange Röhren geleitet, welche Bimsstein und Asbest enthielten, welcher mit Silbernitratlösung gesättigt war. Nach dem Passiren dieses Apparats musste aller Zinkwasserstoff zurückgehalten sein, doch fällte das austretende Wasserstoffgas aus neutraler Silberlösung solche Mengen von Silber, welche den Zeiten ungefähr proportional sind. Die Lösung wird dabei zunehmend sauer. (S. auch bei Wasserstoff.)

Silbersulfid stellte Sergius Kern[2]) durch Vermischen von Silbernitratlösung mit schwefliger Säure dar, von welch letzterer ein Ueberschuss zu vermeiden ist, da er reducirend wirkt. Auch durch Einleiten des Gases in alkoholische Silbernitratlösung kann das Sulfit als Niederschlag gewonnen werden. Das Salz ist leicht zersetzbar; bei 100° liefert es Sulfat, Silber und Schwefligsäure-Anhydrid.

Silbersilicofluorid, Ag^2SiFl^6, wurde aus Silbernitratlösung und Kieselflusssäure als grauweisser Niederschlag erhalten. Aus alkoholischer Lösung gebildet, hat das Product eine dunklere Farbe. Verd. Ammoniak verwandelt die Verbindung in eine gelatinöse Masse; Säuren zersetzen sie unter Freiwerden von Kieselflusssäure.

Thallium. Gewinnung desselben. Die von J. Krause[3]) behauptete Umsetzung des Thalliumchlorürs beim Kochen mit verdünnter Natriumsulfatlösung zu Thalliumsulfat und Chlornatrium ist nach R. Nietzki[4]) wohl nur eine erhöhte Löslichkeit des Thalliumchlorürs bei Gegenwart jenes Salzes im Wasser, wie diess ja bei Gyps und Bleisulfat auch der Fall ist. Es wird daher nur etwas mehr Chlorthallium gelöst, welches beim Erkalten wieder ausfällt.

Die Reduction des Thalliumchlorürs kann ohne vorherige Lösung durch Zink und angesäuertes Wasser erfolgen. Der Thalliumschwamm wird zur Reindarstellung des Metalls in heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst, das Sulfat durch Krystallisation gereinigt und durch den galvanischen Strom zersetzt. Nur so kann Thallium leicht rein erhalten werden, da bei Fällung mit Zink auch dessen Verunreini-

1) Berl. Ber. **9**, 1456.
2) Ch. News. **33**, 35.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 66.
4) Dingl. pol. J. **219**, 262. Monit. scient. [3], **6**, 1196.

gungen dem Thallium beigefügt bleiben. Thalliumlösungen lassen sich mit Jodkalium titriren; der Niederschlag ballt sich zusammen und es kann der Ausfällungspunkt mit grosser Schärfe erkannt werden.

Stolba's[1]) Methode der Thalliumgewinnung lässt sich nur bei ganz besonders geartetem Flugstaub anwenden, welcher sehr viel Thallium enthält. R. Nietzki konnte nach dieser Methode kein Thallium erhalten.

Löthrohrreactionen des Thalliums. E. J. Chapmann[2]) beschreibt das Verhalten des Thalliums beim Erhitzen vor dem Löthrohr in verschlossenen und offenen Gefässen und auf der Kohle. In einer anderen Abhandlung[2]) beschreibt derselbe eine Reihe von Löthrohrreactionen, von denen wir die Bildung einer Anzahl Legirungen hervorheben.

Das specifische Volumen ist nach Thorpe[3]) bei verschiedenen Thallium- und Kaliumsalzen identisch; so bei den Chloraten, Nitraten und Carbonaten. Ebenso bei den Chloriden, Sulfaten, Dihydrophosphaten, Hydrooxalaten und Tartraten des Thalliums und Ammoniums. Diese Salze sind ebensowohl isomorph als isometrisch.

Thalliumchlorat bereitete J. Muir[4]) aus Thalliumsulfat und Bariumchlorat. Das Salz bildet mikroscopische, wasserfreie Krystalle, welche luftbeständig und leichtlöslich in heissem Wasser sind und bei 9^0 ein spec. Gew. von 5,5047 besitzen.

Blei. Das specifische Gewicht von reinem Blei ist von neuem bestimmt und gleich 11,344 bis 11,377 bei 4^0 gefunden worden. (P. Schweitzer.[5])

Salzlösungen und Blei. Ueber die auflösende Wirkung des destillirten und des verschiedene Salze enthaltenden Wassers auf Blei hat M. Pattison Muir[6]) umfassende, noch nicht beendete Versuche angestellt. Die Hauptgesichtspunkte, welche dabei im Auge behalten wurden, betrafen die Fragen: Wächst die Menge des aufgelösten Bleis mit der Oberfläche des Metalls? Hat Luftzutritt eine die Auflösung begünstigende Wirkung? Findet die durch verdünnte Salzlösungen bewirkte Lösung des Bleis gleichmässig während längerer Zeit statt oder zeigt sich eine Grenze, von welcher an das Metall weniger stark angegriffen wird?

Bleiphosphat und -arseniat. Einwirkung der Salpetersäure auf Bleiphosphat und -arseniat siehe bei Barium pag. 52.

---

1) Dingl. pol. J. **211**, 323.
2) Phil. Mag. [5], **2**, 397; 459.
3) Ch. News. **33**, 156; Ch. Soc. J. 1876, **1**, 859.
4) Ch. News. **33**, 156. Ch. Soc. J. 1876, **1**, 857.
5) Americ. Ch. **7**, 174.
6) Ch. News. **34**, 223, 234.

Schwefelsaures und phosphorsaures Blei (in Aschen) lassen sich leicht durch Jodkalium zerlegen. (G. Campani [1]).

Bleimineralien. Ein Bleisulfantimonit, welches in Arnsberg (Westfalen) gefunden wurde und 47,86 Proc. Blei, 31,20 Antimon; 19,90 Schwefel und 0,60 Zink enthielt, wurde von F. Pisani [2]) genauer untersucht.

Die chemische Constitution des Maxits, welcher von Laspeyres beschrieben, von Hintze [3]) aber für identisch mit Leadhillit erklärt wurde, hat H. Laspeyres [4]) abermals genau analysirt und hält seine Formel $H^{10}Pb^{18}C^{9}S^{5}O^{56}$ aufrecht.

Mit dem Namen »Achrematit« belegt J. W. Mallet [5]) ein aus Texas oder Mexiko stammendes Mineral, das er nach der Formel $3[Pb^{5}(AsO^{4})^{3}Cl] + 2Pb^{2}MoO^{5}$ zusammengesetzt annimmt. Bezüglich der Begründung dieser Formel sei auf die Abhandlung verwiesen.

Nickel. Vernickelung von Eisen und Stahl lässt sich nach F. Stolba [6]) einfach durch 30—60 Minuten langes Kochen der Eisenwaaren in einer Lösung von Chlorzink (5—10procentig) und so viel Nickelsulfat, dass die Flüssigkeit stark grün gefärbt ist, bewirken. Mit Kobalt kann man in analoger Weise einen sehr fest haftenden Ueberzug erzielen.

Nickel-Silberlegirungen. W. A. Ross [7]) untersuchte mit dem Löthrohr ein aus Nickel und Silber erhaltenes Schmelzproduct und folgert, dass schmelzendes Nickel Silber in beträchtlicher Menge aufnehmen könne, letzteres besitze dagegen nicht die Eigenschaft sich mit Nickel in ähnlicher Weise zu vereinigen.

Zur quantitativen Trennung des Nickels vom Kobalt empfiehlt Anthony Guyard [8]) die frisch gefällten Sulfide mit kalter, verdünnter Cyankaliumlösung zu digeriren. Hierbei wird alles Nickelsulfür gelöst, während Kobaltsulfür zurückbleibt. Auch in erwärmter Lösung von Sulfocyankalium löst sich Schwefelnickel, während Kobaltsulfür nicht aufgenommen wird, doch eignet sich letztere Reaction nicht zur scharfen Trennung.

Nickelmineralien. Ein Nickelsilicat, ähnlich dem von Neu-Caledonien findet sich nach Meissonnier [9]) auch in der Provinz Malaga in Spanien und wird daselbst bergmännisch gewonnen. Es enthält 8,96 Proc. Nickel aber kein Kobalt. Das mit dem Namen Pimelit bezeichnete, als selten angesehene Mineral ist es demnach durchaus nicht.

---

1) Gaz. ch. it. **6**, 461. Ausz. Berl. Ber. **10**, 82.
2) Compt. rend. **83**, 747.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 101.
4) J. pr. Ch. **13**, 370.
5) Ch. Soc. J. [2], **13**, 1141.
6) Dingl. pol. J. **222**, 396.
7) Ch. News. **34**, 150.
8) Bull. soc. chim. **25**, 209.
9) Compt. rend. **83**, 229.

Ein in Neu-Caledonien vorkommendes Nickelmineral war von A. Liversidge untersucht und als $(NiMg)^{10}Si^8O^{26}+3H^2O$ beschrieben worden. P. G. W. Typke [1]) analysirte das Mineral neuerdings, und wenn auch seine Analysen der Formel $NiH^2Si^2O^6$ nahe kommen, so glaubt Vf. in Anbetracht des Umstandes, dass Liversidge 47,23 Proc., er jedoch 66,97 und 55,90 Proc. Kieselsäure fand, dass dem Mineral keine bestimmte Formel zukäme und es auch nicht als besondere Species zu betrachten sei.

Garnierit, ein Neu-Caledonisches Nickelmineral wurde von J. Garnier [2]) besprochen.

Polydymit nannte H. Laspeyres [3]) ein neues tesserales Nickelmineral, R^4S^5, aus dem Siegen'schen; seine Zusammensetzung ist 59,447 Nickel und 40,553 Schwefel. Spec. Gew. 4,808—4,816 bei 18,7°.

Saynit, von v. Kobell entdeckt, erklärt H. Laspeyres für kein besonderes Mineral. In reinem Zustand sei es frei von Schwefelwismuth und dann identisch mit Polydymit.

Kobalt-Nickelerz. W. Ramsay [4]) analysirte einen Kies und gelangte für denselben zur Formel $(Ni, Co, Fe)\ (As, Bi)^3$. Fundort nicht angegeben.

Kobalt. (S. auch bei Nickel.) Fällung durch Zink. Während Kobalt für sich aus seinen Lösungen durch Zink nicht reducirt wird, fand Lecoq de Boisbaudran [5]), dass in neutraler Flüssigkeit bei gleichzeitiger Gegenwart eines Kupfer- oder Bleisalzes durch Zink ausser Kupfer resp. Blei auch Kobalt niedergeschlagen wird, welches sich wohl in metallischem Zustand befindet.

Krystallisirtes Siliciumfluorkobalt bildet nach Marignac rothe, hexagonale Säulen; Fr. Stolba [6]) hat die Dichte derselben bei 19° C. zu 2,1135 bis 2,1211 in gepulvertem Zustand gefunden. Bei 21,5° C. löst sich 1 Thl. der Verbindung in 0,847 Thln. Wasser. Die vom Vf. angeführte Analyse harmonirte mit der Formel $CoSiFl^6+6^1/_2H^2O$.

Eisen. Lösung von Gasen in Eisen. Eingehende Untersuchungen über die Lösung von Gasen in Eisen, Stahl, Gusseisen und Mangan wurden von L. Troost und P. Hautefeuille [7]) ausgeführt. Als Resultat ergibt sich, dass Gusseisen, wenn es in Berührung mit Kieselerde oder mit Silicaten geschmolzen wird, Kohlenoxyd entwickelt, herrührend von der Wirkung des Kohleneisens auf Kieselsäure. Dabei wird das Eisen ärmer an Kohle

1) Ch. News. **34**, 193.
2) Compt. rend. **82**, 1454.
3) J. pr. Ch. **14**, 397.
4) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 153.
5) Bull. soc. chim. **25**, 538. Compt. rend. **82**, 1100.
6) C.Bl. 1876, 242.
7) Ann. chim. phys. [5], **7**, 155.

und reicher an Silicium. Geschmolzenes Gusseisen löst Wasserstoff in bemerkenswerther Menge. Silicium vermindert, Mangan vermehrt die Löslichkeit. Kohlenoxyd ist weit weniger löslich, Mangan hebt die Löslichkeit auf. Beim Erstarren hält das Gusseisen Gas zurück, welches durch Erhitzen gegen 800° ausgetrieben werden kann; es besteht zum grösseren Theil aus Wasserstoff, zum geringeren aus Kohlenoxyd, welches auch leichter austritt. Manganhaltiges Eisen hält am meisten Wasserstoff zurück. Stahl löst weniger Gase wie Gusseisen. Weiches Eisen nimmt mehr Kohlenoxyd auf als Wasserstoff und ersteres wird auch energischer zurückgehalten. Die Bestimmung der aufgenommenen Gasmenge geschah durch Auflösen des Eisens etc. in Quecksilberchloridlösung im Vacuum. — Sehr fein zertheiltes (pyrophorisches) Eisen zersetzt das Wasser langsam bei gewöhnlicher, rasch bei Siedetemperatur.

Sehr deutliche Ammoniakentwicklung beobachtete Barré[1]) beim Zerbrechen von Stahlbarren, welche nach Siemens' oder nach Bessemer's System hergestellt worden waren. Als die Bruchflächen mit Wasser benetzt wurden, dauerte das Austreten von alkalisch reagirenden Gasblasen etwa eine viertel Stunde lang. Daubreé bemerkt hierzu, dass erhitzter Stahl bei Gegenwart von Wasserdampf nach Fremy's Beobachtung auch Ammoniak entwickle und dass durch das Austreten von Gasblasen aus der benetzten Bruchfläche wohl das Auftreten noch eines anderen, weniger leicht vom Wasser absorbirbaren Gases angezeigt würde.

Stickstoffeisen. Lava vom Aetna absorbirt nach Orazio Silvestri[2]) in der Glühhitze von übergeleitetem Ammoniak den Stickstoff grösstentheils, während Wasserstoff entweicht. Wurde die Lava zuvor in Chlorwasserstoffgas erhitzt, so dass Chloreisen entstand, und man leitete nachher bei heftiger Glühhitze einen trocknen Ammoniakstrom darüber, so entstand ein Stickstoffeisen von metallischem Ansehen. Auch beim Glühen in Salmiakdämpfen wurde die Lava mit jenem Stickstoffeisen überdeckt. In ähnlicher Weise sind auch die metallischen Ueberzüge, welche sich häufig auf Laven finden, entstanden. Einen solchen Ueberzug analysirte Vf. und fand ihn nach der Formel Fe^5N^2 zusammengesetzt, analog der von Fremy gegebenen Analyse eines künstlichen Stickstoffeisens. Vf. nennt das von ihm untersuchte natürliche Product »Siderazot«.

Die Amalgamirung des Eisens besprach P. Casamajor[3]). Er empfiehlt teigartiges Natriumamalgam auf dem Eisen auszubreiten und das Ganze in Wasser oder besser in Salmiaklösung zu tauchen,

1) Compt. rend. **83**, 1178.
2) Pogg. Ann. **157**, 165.
3) Ch. News. **34**, 34; Amer. Ch. **6**, 450.

wobei das Amalgam zersetzt wird und das Quecksilber in das Eisen eindringt. Auch mit Ammoniumamalgam lässt sich Eisen amalgamiren, wenn man jenes kräftig auf dem Eisen zerreibt. Zinkamalgam amalgirt das Eisen am leichtesten; man reibt letzteres mit Quecksilber, in welches etwas Zink gebracht wurde und das mit verd. Salzzäure bedeckt ist. Das Zink wird nur angegriffen, so lange sich das Eisen mit dem Quecksilber uud der Säure in Berührung befindet.

Wie die Bruchfläche zeigt, dringt das Quecksilber tief in das Eisen oder den Stahl ein. Nicht amalgamirtes Eisen verhält sich gegen amalgamirtes wie electropositives Metall gegen negatives.

Meteoreisen. Ein sehr nickelreiches Meteoreisen, nahezu der Formel Fe^2Ni entsprechend, wurde in Santa-Catharina (Brasilien) gefunden und von E. Guignet und G. Ozorio de Almeida [1]) analysirt. Daubrée knüpft hieran einige Bemerkungen über Meteorite.

Auf Meteoreisen aus Mexiko fand J. Lawrence Smith [2]) eine weisse, aus Arragonit bestehende Kruste, welche sich indess erst nach dem Fall des Meteors auf demselben abgelagert haben wird.

Atmosphärischer Staub, welchen starke Winde mit sich führten, wurde von T. L. Phipson [3]) durch Aufstellung mit Glycerin gefüllter Schalen aufgefangen und untersucht. Dickere, schwarze Körnchen erwiesen sich als metallisches Eisen. Nur im Winter konnte diese Wahrnehmung gemacht werden, welche übrigens schon früher von von Reichenbach und H. von Baumhauer ausgesprochen worden war.

Aus atmosphärischem Staub, welchen der Regen grossen, offenen Behältern zuführte, konnte G. Tissandier [4]) zahlreiche Partikel durch den Magneten ausziehen, welche ausser Eisen auch Nickel enthielten.

Hierdurch wird die Ansicht, dass jener Staub kosmischen Ursprungs ist bestätigt. Die äussere Form der Partikeln ist derjenigen der von Nordenskiöld auf Polarschnee gefundenen sehr ähnlich, ebenso dem meteorischen Staub. In der Nähe von Städten und Eisenhüttenwerken konnten solche Eisenpartikeln gleichfalls beobachtet werden, doch enthielten sie kein Nickel.

Eisenoxydul. C. Friedel [5]) beobachtete ein natürliches, in Rhomboëdern krystallisirtes Eisenoxydul, welches deutlichen Magne-

1) Compt. rend. **83,** 917.
2) Compt. rend. **82,** 1505.
3) Compt. rend. **83,** 364.
4) Compt. rend. **83,** 75, 76.
5) Compt. rend. **83,** 996.

tismus zeigt und hinsichtlich seiner Krystallform eine eigenthümliche Verzerrung aufweist.

In Octaëdern krystallisirtes Eisenoxyduloxyd beobachtete Boussingault [1]) als zufälliges Product des Röstens eines Spatheisensteins.

Phosphate des Eisenoxyds und des Aluminiums stellte Millot [2]) dar. Es wurden erhalten die Verbindungen $Fe^2O^3(P^2O^5)^2 + 8H^2O$; $(Fe^2O^3)^2(P^2O^5)^3 + 8H^2O$; $Fe^2O^3(P^2O^5)^2$. Auch die Darstellung der bereits bekannten Salze $(Fe^2O^3)^3(P^2O^5)^2 + 8H^2O$ und $Fe^2O^3(P^2O^5) + 4H^2O$ wurde näher beschrieben. Die Salze sind theils aus Eisenhydroxyd und Phosphorsäure, theils durch Einwirkung von Ammoniak auf die saure Lösung der übrigen Phosphate erhalten worden. Die Löslichkeitsverhältnisse sind analog den Phosphaten des Aluminiums (s. d.)

Siliciumfluoreisen, $FeSiFl^6 + 6^1/_2H^2O$ erhielt Fr. Stolba [3]) durch Auflösen von Eisen in Siliciumfluorwasserstoffsäure, Abdampfen urd Krystallisiren in Form bläulichgrüner hexagonaler Krystalle. Das Pulver derselben besass bei 17,5° C. eine Dichte von 1,96115 bis 1,96157; die Krystalle verwittern nicht, erhalten aber an feuchter Luft in Folge von Oxydation gelbe Flecken. Bei $17^1/_2$° C. löst sich 1 Thl. krystallisirtes Siliciumfluoreisen in 0,78 Thln. Wasser.

Ueber Ferrocyanverbindungen der Metallsäuren berichtete A. Atterberg [4]). Die Zusammensetzungen dieser als amorphe Fällungen erhaltenen Verbindungen ist sehr wechselnd; meist sind sie kaliumhaltig und enthalten sauerstoffhaltige Radicale. Nur Zinn, Antimon und Wismuth geben sauerstofffreie Verbindungen. Untersucht wurden hinsichtlich ihres Verhaltens zum Blutlaugensalz die Säuren vom Mo, W, Vd, Nb, Ta, Ur, Ti, Te, Sn und die Oxyde des Ur, Sb und Bi. Beispielsweise seien angeführt von Molybdänsäure: $2MoO^3 + K^2(MoO^2)^2 2FeCy^6 + 20$ aq und $2MoO^3 + K^6(MoO^2)2FeCy^6 + 12$ aq; ferner die sauerstofffreien: $KBiFeCy^6 + 7$ aq; $Sb^4 3FeCy^6 + 25$aq und $K^4Sn^{10} 11FeCy^6 + 23$ aq (?). Von Wolfram und Tellur konnten keine bestimmten Verbindungen erhalten werden, vom Vanadin nur diejenigen des Bioxyds. Schliesslich ordnete der Vf. die analysirten Verbindungen nach dem Verhältniss zwischen K und Fe.

In einer sehr umfangreichen Abhandlung beschrieb Wyrouboff [5]) folgende Ferrocyanüre: $Al^4Cfy^3 + 17H^2O$; $Sb^4Cfy^3 + 25H^2O$; $Ag^4Cfy + H^2O$; $Ag^4Cfy + (NH^4)^2O$; $BiKCfy + 4H^2O$; $Bi^2Cfy + 5H^2O$; $Cd^5K^5Cfy^4 + 11H^2O$; $CeKCfy + 4H^2O$; $Ce^4Cfy^3 + 30H^2O$; 4 verschiedene

---

1) Compt. rend. **83**, 1007.
2) Compt. rend. **82**, 89.
3) C.Bl. 1876, 241.
4) Berl. Ber. **9**, 855 nach Öfers. af Vet. Akds. Förh. 1875, 7; 13.
5) Ann. chim. phys. [5], **8**, 444.

Ferrocyanüre des Kobalts, drei des Kupfers; ferner $DiKCfy + 2H^2O$; $ErKCfy + 4H^2O$; 3 Ferrocyanüre des Zinns; eingehend werden die Producte der Einwirkung des Ferrocyankaliums auf Eisensalze discutirt, dann folgen Angaben über die Ferrocyanüre des Lanthans (1), Mangans (2), Molybdäns (4), Nickels (4), Niobiums (2), Bleis (1), Titans (3), Wolframs (2), Urans (2), Vanads (1), Yttriums (1) und des Zinks (2). Viele dieser Verbindungen sind indess schon bekannt gewesen.

Im Hinblick an diese Abhandlung, welche A. Atterberg's frühere Angaben [1]) theilweise in Zweifel zu ziehen sucht, übt Letzterer [2]) an Wyrouboff's Publication eine Kritik und erklärt dessen abweichende Resultate durch fehlerhafte Untersuchung.

Ferridcyankalium und Silber. Ferridcyankalium wird nach J. M. Eder [3]) durch gefälltes Silber in kalter wässriger Lösung nach der Gleichung $2K^6Fe^2Cy^{12} + 4Ag = 3K^4FeCy^6 + Ag^4FeCy^6$ zersetzt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit findet indess complicirtere Zersetzung statt, in Folge deren Blausäuregeruch zu erkennen ist, der Niederschlag grünlich blau wird und ein beträchtlicher Theil des Silbers in Lösung geht.

Ferrocyankalium und Jod resp. Brom. Wenn alkoholische Jodlösung zu einer Lösung von Ferrocyankalium gefügt wird, so verschwindet die braune Jodfarbe. Palladiumchlorid gibt in dieser Flüssigkeit keinen Niederschlag; dieselbe wird indess bräunlich und sehr bald grün. Hieraus ergibt sich die Unmöglichkeit zur quantitativen Trennung des Jods von Chlor und Brom Palladiumchlorid anzuwenden im Falle Ferrocyankalium in Lösung anwesend ist. Die erwähnte grüne Färbung rührt von Palladiumferrocyanür, $PdFeCy^6$, her, welche Verbindung durch Kali wieder zu Ferrocyankalium umgewandelt wird. Ebenso wie Jod, löst sich auch Brom in Ferrocyankalium, indem es damit wahrscheinlich eine moleculare Verbindung bildet. Auch Ferridcyankalium nimmt Jod auf, so dass letzteres mit Palladiumchlorid nicht nachgewiesen werden kann. (Sergius Kern [4]).)

Eisenmineralien. Die Zusammensetzung des Magnetkieses wurde von G. Lindstrom [5]) neuerdings durch sechs Analysen geprüft. Dieselben, mit den früheren Analysen verglichen, stimmen am ehesten auf die Formel Fe^7S^8.

Nördenskiöld betrachtet bekanntlich das Mineral als FeS, welchem überschüssiger Schwefel als unwesentlicher, wechselnder Begleiter beigemischt sei.

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 76.
2) Berl. Ber. **9,** 1475.
3) Phot. Corresp. **13,** 26; C.Bl. 1876, 569.
4) Ch. News. **33,** 184.
5) Berl. Ber. **9,** 858.

Pyrosmalith wurde von E. Ludwig [1]) neuerdings analysirt. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung, sowie der Analyse Lang's resultirt die Formel $Fe^5Mn^5Si^8H^{14}O^{32}Cl^2$.

Vf. gibt eine Structurformel des Minerals, welche von den von Haushofer und von Schafarik aufgestellten Formeln bedeutende Abweichungen auch hinsichtlich des relativen Mengenverhältnisses der Elemente zeigt.

Mangan. Werthigkeit desselben. In Folge seiner unten angeführten Arbeit hat H. Laspeyres [2]) die Werthigkeit des Mangans in seinen Verbindungen einer Betrachtung unterworfen speciell hinsichtlich solcher Verbindungen, in welchen man geneigt ist, dem Mangan eine andere als Zwei-Werthigkeit zuzuschreiben. Die Existenz oder Natur der Manganoxydsalze, der Mangan-Alaune etc. dürfte noch nicht festgestellt sein.

Sulfat des Hyperoxyds. Durch langsame Zersetzung der aus Kaliumpermanganat mittelst Schwefelsäure ölig abgeschiedenen Uebermangansäure erhielt E. Fremy [3]) eine braune Lösung, welche das Sulfat des Peroxyds, $MnO^2S^2O^6$ oder $Mn(SO^4)^2$ enthält. Das Salz konnte nicht rein isolirt werden, da es sehr leicht zersetzbar ist; mit Mangan- oder Kaliumsulfat bildet es aber krystallisirte Doppelsalze. Wasser scheidet aus der Lösung des neuen Sulfats die Verbindung $MnO^2 + 2H^2O$ ab; concentrirte Schwefel- oder Salzsäure lösen diesen Niederschlag und bilden das Sulfat zurück, resp. das Chlorid $MnCl^4$. Auch ein Hydrat $2MnO^2 + 3H^2O$ wurde dargestellt. Bleibt die braungelbe Lösung des Hyperoxydsulfats an der Luft stehen, so scheidet sich meist das basische Sulfat $MnO^2 \cdot SO^3 + H^2O$ ab.

Dieses Salz bildet sich auch durch Fällen der braungelben Flüssigkeit mit Kaliumsulfat. Aus der braungelben Lösung scheidet Manganoxydulsulfat das rothe Doppelsalz $(MnO^2)(MnO)(SO^3)^4 + 9H^2O$ ab. Da Alkalien dieses Salz unter Bildung eines Niederschlags zersetzen, aus welchem Ammoniak Manganhydroxydul auflöst, so kann das Salz nicht ein Oxydsalz, sondern muss ein Doppelsalz sein.

Psilomelane. H. Laspeyres [4]) untersuchte den Lithion-Psilomelan von Salm-Chateau in ausführlichster Weise und stellte dann Betrachtungen über die Constitution der Psilomelane überhaupt an. Der seitherigen Auffassung, die Psilomelane seien Doppeloxyde, entgegen, gelangt Vf. zur Ansicht, der Psilomelan von Salm-Chateau müsse ein Manganhydromanganat sein und es läge ihm eine Säure $H^4MnO^5 (= H^2MnO^4 + H^2O)$ zu Grund, welche für alle reinen und frischen Psilomelane dieselbe ist.

1) Ann. Ch. **188**, 359.
2) J. pr. Ch. **13**, 205.
3) Compt. rend. **82**, 475; 1231.
4) J. pr. Ch. **13**, 1.

Die Gewinnung des Lithiums aus dem genannten Mineral dürfte wohl nutzbringend ausgeführt werden können, z. B. durch Sublimation bei Weissgluth. Der Psilomelan enthält 0,468 Proc. Lithion.

Von der chemischen Constitution der Braunsteine handelt eine ausführliche Arbeit von H. Laspeyres [1]), welche alle Braunsteine als Manganate betrachtet, die ihrer Zusammensetzung nach zwischen dem unendlich sauren und dem unendlich basischen Manganate eine grosse Reihe bilden. Das Mangan tritt nur als zweiwerthig auf; innerhalb verschiedener Typen ist eine Unterscheidung zwischen Hydromanganaten und Manganaten zu machen, wodurch die gemissbilligte Zerreissung der Zusammensetzung sog. wasserhaltiger Braunsteine in ein Oxyd und in 4 Molecüle Wasser umgangen wird. Diese neue Auffassungsweise erklärt die Isomorphien etc. mindestens ebenso gut, als die frühere Theorie, vor welcher sie Vorzüge besitzt. Die Isomorphie des Pyrolusits (s. o.) mit Kaliummanganat wird durch sie chemisch begründet.

Die Constitution aluminiumhaltiger Braunsteine betrachtete H. Laspeyres [2]) gleichfalls im Sinne seiner Theorie und glaubt, dass aluminiumhaltige Braunsteine weit häufiger vorkommen, als man den Analysen nach zu glauben berechtigt ist, da in letzteren das Aluminium häufig übersehen wurde.

Phosphorsäure und arsenige Säure im Braunstein. In vielen Braunsteinsorten fand T. L. Phipson [3]) Phosphorsäure und arsenige Säure, die bei längerer Digestion mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gehen. Diess ist auch der Weg, wie man am leichtesten die übrigen fremden Metalle aus dem Braunstein entfernt. Siedende Salzsäure hinterliess von einer englischen Braunsteinsorte Quarz und Mangansilicat als unlöslichen Rückstand. Die ausführliche Analyse dieses Minerals ist an anderer Stelle mitgetheilt [4]).

Mangan findet sich in den Aschen gewöhnlich als Phosphat. Zieht man sie zuerst mit Wasser und dann mit phosphorsäurehaltiger Salpetersäure aus, so bleibt beim Verdunsten letzterer Lösung ein amethystfarbiger oder violetter Rückstand. (G. Campani [5]).)

Chrom. Es gelang Alex. Wernicke [6]) Doppelsulfate von Chromoxyd und Kalium darzustellen, welche analog den Doppelsalzen der Cerit- und Yttergruppe $R^2O^3(K^2O)^3(SO^3)^6$ zusammengesetzt sind. Beim Eintragen von Kaliumbichromat in stark erhitzte Schwefel-

1) J. pr. Ch. **13,** 176.
2) J. pr. Ch. **13,** 215.
3) Bull. soc. chim. **25,** 434.
4) Bull. soc. chim. **26,** 9.
5) Gaz. ch. it. **6,** 464; Ausz. Berl. Ber. **10,** 82.
6) Pogg. Ann. **159,** 572.

säure bildete sich eine graugrüne, feinzertheilte Masse, welche nach dem Auskochen mit Salzsäure der Formel $K^2OCr^2O^3(SO^3)^4$ (d. i. entwässerter Chromalaun) annähernd entsprach. Durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat lieferte diese Verbindung kleine Kryställchen von grünlich-weisser Farbe, welche beim Erhitzen violett, beim Erkalten wiederum grün wurden; die Formel dieser Krystalle ist $Cr^2O^3(K^2O)^3(SO^3)^6$. Aehnlich konnten die analogen Doppelsalze des Natriums und Lithiums in Krystallen dargestellt werden, welche sämmtlich zur Klasse der grünen Chromoxydverbindungen zu zählen sind. Sie werden durch Kalilauge beim Kochen zersetzt, in concentrirten und verdünnten Säuren sind sie jedoch unlöslich. Wie in diesem Fall, so scheint zur Bildung von Krystallen grüner Chromoxydsalze absolute Trockenheit und hohe Temperatur erforderlich zu sein.

Umwandeln der Modificationen der Oxydsalze. Nach A. Etard [1]) werden grüne Chromoxydsalze durch Kaliumnitrit und auch durch Rhodankalium sofort violett. Das aus grünen Salzen gefällte grüne Hydroxyd löst sich in conc. Essigsäure mit violettrother Farbe. Die violetten Salzlösungen werden durch Arsensäure und deren Salze sofort grün, können aber dann nicht mehr durch Nitrite in die violette Form zurückgebildet werden. Bekanntlich werden die grünen Salze durch Salpetersäure nur langsam in die violette Modification überführt.

Chromarsenit. Wird eine heisse, concentrirte Chromsäurelösung in heiss gesättigte Lösung von arseniger Säure gegossen, so wird zunächst die Flüssigkeit grün, bei fortgesetztem Erhitzen scheidet sich jedoch ein dunkelgrünes Pulver aus von der Zusammensetzung $Cr^2As^2O^6$. (R. H. C. Nevile [2]).)

Reaction auf Chromsäure. Die bekannte Reaction der Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd bei Gegenwart von Aether empfiehlt R. H. C. Nevile [3]) als qualitatives Erkennungsmittel der Chromsäure, da noch $\frac{1}{10000}$ Kaliumbichromat in einer Lösung nachzuweisen sei. Metallsalze hindern die Reaction nicht, wohl aber Essigsäure und Alkalihydroxyde.

Ueberchromsäure. Durch Prüfung wieviel Kaliumdichromat zur Zersetzung einer gewissen Menge angesäuerten Wasserstoffhyperoxyds nöthig ist, glaubt T. Fairley [4]) für die Ueberchromsäure die Formel $CrO^6 + 3H^2O$ annehmen zu dürfen.

Eine neue Untersuchungsmethode des Chromeisensteins begründete W. Dittmar [5]) darauf, dass das gepulverte

1) Arch. Pharm. [3], **9**, 259 aus Journ. de Pharm. et de Chim. [4], **22**, 258.
2) Ch. News. **34**, 220.
3) Ch. News. **34**, 19.
4) Ch. News. **33**, 238.
5) Glasgow. Philosoph. Soc. 1876. 71.

Erz leicht von einem geschmolzenen Gemenge aus Borax und überschüssigem Natrium-Kaliumcarbonat aufgelöst wird, und dass bei fortgesetztem Erhitzen der Schmelze an der Luft alles Chrom in Alkalichromat überführt wird.

In einem Meteorit wurde ein neues Mineral aufgefunden, welches Daubréelit genannt wird. Es besteht aus Chrom mit Schwefel. (T. L. Smith[1]).)

Uran. Als Reagenz für Uransalze empfiehlt Sergius Kern[2]) Ferrocyankalium, welches einen braunen Niederschlag bildet, der sich vom entsprechenden Kupferniederschlag durch seine Löslichkeit in verdünnter Salzsäure unterscheidet. Die so erhaltene Lösung wird beim Kochen mit einigen Tropfen Salpetersäure grün.

Gold. Golddoppelchlorid, $AuCl^3 \cdot AuCl$ erhielt Julius Thomsen[3]) durch Erwärmen von fein zertheiltem Gold in Chlorgas. Das pulverförmige Gold wurde durch Reduction des Chlorids mittelst schwefliger Säure durch Fällung erhalten und bei 170 Grad getrocknet, wobei langsam das zurückgehaltene Wasser austritt.

Im Chlorstrom erhitzt sich das Goldpulver sehr stark, doch nicht bis zum Glühen, da weit unter der Glühhitze die Reaction rückgängig wird. Mitunter wurden einzelne grosse Krystalle von Goldchlorid $AuCl^3$ beobachtet, indess konnte das übrige Product nicht durch fortgesetztes Erhitzen im Chlorstrom weiter chlorirt werden als bis zur Formel Au^2Cl^4. Diese Verbindung ist ein dunkelrother, harter Körper, der leicht zerrieben werden kann. Das Pulver ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich durch Wasser in Goldchlorid und Goldchlorür, welches durch schnelles Filtriren vom Chlorid getrennt werden kann; es zerfällt aber bald in Gold und in Chlorid. Das Doppelchlorid zersetzt sich bei 250°, wobei sich durch den entstehenden Chlorstrom etwas wasserfreies Goldchlorid verflüchtigt. Dasselbe Phänomen beobachtet man auch bei raschem Erhitzen des Goldchlorürs, indem auch hier Goldchlorid verflüchtig wird.

Neutrales Goldchorid erhält man nach Julius Thomsen[4]) leicht durch Zersetzung des beschriebenen Golddoppelchlorids mit Wasser; nach ½ Stunde ist es in Gold und neutrales Chlorid zersetzt.

Verdünnte Lösungen von neutralem Goldchlorid zerfallen leicht beim Eindampfen, dagegen lässt sich eine concentrirte Lösung leicht ohne Zersetzung zu wasserfreiem Goldchlorid, $AuCl^3$, einengen. Das letzte Austrocknen geschehe im Trockenkasten bei 150°. Das Product bildet eine dunkelbraune, krystallinische und zerfliess-

---

1) Sill. amer. J. **12**, 107.
2) Ch. News. **33**, 5.
3) J. pr. Ch. **13**, 337.
4) J. pr. Ch. **13**, 341.

liche Masse, die sich äusserst leicht unter Wärmeentwicklung in Wasser zu einer dunkelrothen Flüssigkeit löst.

Krystallisirtes Goldchlorid, $AuCl^3 + 2H^2O$, bildet sich in dunkelorangefarbenen Krystallen, wenn die erwähnte neutrale Chloridlösung zur Krystallisation verdampft wird. Die Verbindung löst sich in $^1/_{12}$ ihres Gewichtes an Wasser; in trockener Luft verliert sie indess schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig sämmtliches Krystallwasser.

Goldchlorür, AuCl, entsteht mit Leichtigkeit aus wasserfreiem Chlorid bei einer Temperatur von 185°. Nach 2 Stunden ist die Zersetzung beendet, was man an der entstehenden gelben Farbe erkennt.

Golddoppelbromid, $AuBr^3 \cdot AuBr$, erhält man durch Uebergiessen von pulverförmigem Gold, welches auf 170° erhitzt ist, mit Brom. Es hinterbleibt eine fast schwarze, spröde Masse. Sobald die Gewichtszunahme aufhört, besitzt das Product die Zusammensetzung $AuBr^2$. Es zeigt auch in Pulverform eine fast schwarze Farbe und ist nicht zerfliesslich. Bei 115° zersetzt es sich schon, wesentlich in Brom und Bromür; mit Wasser zerfällt es in Bromid und Bromür, welch letzteres sich weiter zersetzt. Aether löst aus der Verbindung Bromid auf, während das rückständige Bromür langsam zersetzt wird, sodass schliesslich Gold zurückbleibt.

Wasserfreies Goldbromid, $AuBr^3$, erhält man durch Verdampfen jener ätherischen Lösung, wobei jedoch starke Abkühlung nöthig ist, um Reduction zu vermeiden. Das Bromid bildet ein dunkelbraunes Pulver, welches nicht zerfliesslich ist, sich aber in Wasser und Aether völlig löst. Diese Lösungen sind in conc. Zustand fast schwarz. Die wässrige Lösung wird durch Kochen theilweise reducirt.

Wasserstoff-Goldbromid, $AuBr^4H + 5H^2O$, wird in folgender Weise dargestellt. Pulverförmiges Gold übergiesst man mit Brom und fügt nach Beendigung der Reaction für jedes Atom Gold ein Molekül Bromwasserstoff hinzu, d. h. für je 100 Gr. Gold, 100 Gr. Bromwasserstoffsäure von 1,38 spec. Gew. Bei dem Abkühlen bilden sich grosse, dunkel zinnoberrothe, flache Krystallnadeln, welche von der Mutterlauge zu trennen und bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur zu trocknen sind. Bei 27° schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser; sonst ist es aber luftbeständig.

Goldbromür, AuBr, entsteht, wenn Wasserstoffgoldbromid einige Zeit auf 115° erhitzt wird. Es ist ein gelblich grauer Körper

---

1) J. pr. Ch. **13**, 344.

und wird gleich dem Goldchlorür von Bromwasserstoffsäure in Wasserstoffgoldbromid und Gold zersetzt.

Goldhydroxyd stellt Julius Thomsen [1]) in folgender Weise dar. Eine verdünnte Lösung von neutralem Goldchlorid (etwa 1 Mol. Chlorid auf 800 Mol. H^2O), wird mit 3 Aequivalenten Natriumhydroxyd versetzt und erwärmt. Ist die Flüssigkeit dunkelbraun geworden, so fügt man eine Lösung von Natriumsulfat zu, wodurch sich das Hydroxyd niederschlägt; es wird dann abfiltrirt, ausgewaschen, mit starker Salpetersäure erwärmt und abermals gewaschen.

Das Product ist dunkelbraun, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in stark verdünnter Brom-, langsamer in eben solcher Chlorwasserstoffsäure.

Natrium-Goldsulfocyanid. Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsulfocyanid erzeugen in der Lösung von Natrium-Goldchlorid ($NaAuCl^4$) nach Sergius Kern [2]) einen orangerothen Niederschlag der Verbindung $NaAu(CyS)^4$. Verf. gibt einige Reactionen dieses Körpers an, ohne die Prozesse dabei zu erklären.

Zinn. Zinnchlorür und Kaliumchlorat. Werden 2 Thle. Zinnchlorür mit 1 Thl. Kaliumchlorat, beide als Pulver, zusammengerieben, so erhitzt sich das Gemenge bald sehr stark; es entweicht chlorige Säure und Wasserdampf und die als Rückstand bleibende gelblichweisse Masse liefert in siedendem Wasser gelöst beim Erkalten überchlorsaures Kalium in glänzenden Krystallen, während die überstehende, milchige Mutterlauge Zinnoxychlorid enthält [3]).

Titan. Zur Darstellung von Titanmetall leitet Sergius Kern [4]) den Dampf von Titantetrachlorid über Natrium, das in einer Kugelröhre zum Schmelzen erhitzt ist. Das Product wird mit kaltem Wasser und dann mit Aether gewaschen, und über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene pulverförmige Titan zersetzt bei 100° nicht das Wasser, wie das aus Titannatriumfluorid und Kalium erhaltene, welches stets noch Alkalimetall enthält.

Das Verhalten des Titans zum Eisen besprach Richard Ackermann [5]). Aus der Thatsache, dass aus den Eisenerzen vom Taberg sehr leicht Spiegeleisen dargestellt werden kann, obwohl sie nur 0,4 Proc. Manganoxydul enthalten, dagegen viel Titan, schliesst der Vf., dass dieses oder vielleicht auch vorhandenes Vanadin die

---

1) J. pr. Ch. **13,** 347.
2) Ch. News. **33,** 243.
3) Arch. Pharm. [3], **9,** 472 aus Polytechn. Notizbl. v. Böttger. 1875, 335.
4) Ch. News. **33,** 57.
5) Dingl. pol. J. **219,** 86.

Bildung des Spiegeleisens veranlasst. Taberger Spiegeleisen ist nicht so spröde als andere Spiegeleisensorten.

Titan und Säuren. Darüber, ob beim Auflösen von Titanmetall in Säuren Oxydul- oder Sesquioxydsalze sich bilden, differirten die früheren Angaben von Wöhler und Merz; Emanuel Glatzel [1]) stellte darum Versuche zur Entscheidung dieser Frage an und löste das Metall in einer Kohlensäureatmosphäre in Säuren auf, wobei violette Lösungen erhalten wurden, welche die von Ebelmen für die Sesquioxydverbindungen beschriebenen Reactionen zeigten. Es gelang in dieser Weise die Salze $Ti^2Cl^6 + 8H^2O$ und $Ti^2S^3O^{12} + 8H^2O$ herzustellen. Letztere Verbindung lässt sich leicht durch Oxydation mittelst Salpetersäure unter Entfärbung der Flüssigkeit in das Sulfat des Titanbioxyds (der Titansäure) $TiS^2O^8 + 3H^2O$ überführen. Mit Kaliumsulfat zum Krystallisiren gebracht, lieferte dieses Salz die Doppelverbindung Titanbioxyd-Kaliumsulfat $TiS^2O^8 + K^2SO^4 + 3H^2O$. Versuche ein Fluortitan von constanter Zusammensetzung zu erhalten, führten nicht zum Ziel, da neben $TiFl^4$ stets Titansäure auftrat; ebensowenig liessen sich aus den Niederschlägen, welche Natriumphosphat und Ferrocyankalium in Titansesquisulfatlösungen hervorrufen, bestimmte Verbindungen isoliren.

Durch die Versuche ergibt sich das Resultat, dass beim Auflösen von Titan in HCl und in H^2SO^4 Sesquioxydverbindungen entstehen; HFl verwandelt das Titan in Fluorid. Die Lösungen der Titaneisensteine in Säuren verhalten sich analog dem Sulfat des Sesquioxyds, was für Rose's Ansicht spricht, nach welcher Titaneisen eine isomorphe Mischung von Ti^2O^3 und Fe^2O^3 sei. In den Bioxydverbingen ist das Titan zwischen Zinn und Silicium einzureihen, in den Sesquioxydverbindungen gehört es jedoch zur Gruppe des Eisens, Mangans, Aluminiums und Chroms und nähert sich besonders dem Eisen.

Titanchloride, Oxychlorid und Sesquichlorid. C. Friedel und J. Guerin [2]) haben in einer umfangreichen Arbeit eine Reihe von Titanverbindungen studirt.

Durch Einwirkung von Wasserstoff auf Titanhexachlorid erhielten sie gleichzeitig mit Tetrachlorid auch das Bichlorid $TiCl^2$. Dasselbe ist bei dunkler Rothgluth flüchtig, bildet ein schwarzes Pulver und zersetzt sich leicht an der Luft und durch Feuchtigkeit. In Wasser gebracht zischt es wie glühendes Eisen und entwickelt dabei Wasserstoffgas. Es entzündet sich auch an der Luft beim Erhitzen.

---

1) Berl. Ber. **9**, 1829.
2) Ann. chim. phys. [5] **8**, 24; Compt. rend. **82**, 509.

Bei Bereitung des Titansesquichlorids erhielten die genannten Autoren braunrothe Krystalle, welche von Ebelmen für ein Protochlorür gehalten worden waren; die Vff. erklären das Product jedoch für ein Oxychlorid $Ti^2O^2Cl^2$. Titansesquioxyd. Ti^2O^3, bildet sich bei der Einwirkung von Wasserstoff und Titanchlorür auf Titansäure, wobei die Röhre und das Schiffchen mit kupferrothen Krystallen des Sesquioxyds bedeckt erschienen. Die Krystallwinkel konnten gemessen werden und ergaben die Isomorphie der Oxyde Fe^2O^3, $FeTiO^3$ und Ti^2O^3.

Stickstofftitan. C. Friedel und J. Guerin [1]) geben ihrer Untersuchung zufolge nur die Existenz zweier Stickstoffverbindungen des Titans zu, entsprechend den Formeln Ti^3N^4 und TiN resp. Ti^2N^2.

Erstere Verbindung ist die von Liebig, dann von Wöhler und Deville beschriebene, letztere erhielten die Vff. durch Einwirkung von Ammoniak auf Titansesquioxyd oder Titansäure. Wöhler's TiN^2 würde wohl ein Gemenge der beiden erwähnten Verbindungen mit Sesquioxyd gewesen sein. Die Verbindung Ti^3N^4 geht beim Erhitzen in Wasserstoff oder Ammoniakgas in die Verbindung Ti^2N^2 über.

Hydrotitanit ist ein 82,82 Proc. Titansäure enthaltendes neues Mineral aus Arkansas. (Georg König [2]).

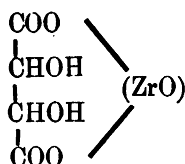
Zirkonium. Versuche zur Darstellung organischer Zirkonverbindungen. Die Methode Marignac's zur Reindarstellung der Zirkonerde fand Richard Hornberger [3]) als die zweckmässigste, modificirte sie indess hinsichlich der weiteren Behandlung des zuerst erhaltenen Kaliumzirkoniumfluorids. Die Versuche des Vf's. betrafen speciell die Frage, ob die in vielen Verbindungen auftretende Analogie des Zirkoniums mit Silicium sich auch auf organischem Gebiet beobachten lässt. Analog der Gewinnung des Kieselsäure-Aethers aus Chlorsilicium und Alkohol, konnte jedoch aus Chlorzirkonium und Alkohol kein Aether sondern nur Zirkonoxyd und Chloräthyl erhalten werden. Aus Rhodanbarium und Zirkoniumsulfat bildete sich zunächst wohl das Rhodanid des Zirkoniums, welches jedoch beim Abdampfen als leicht zersetzbar die Hälfte des Rhodans entlässt, so dass Zirkonrhodanür gebildet wird.

Ferrocyankalium erzeugt in neutralen Zirkonlösungen einen gelblichweissen Niederschlag, welcher beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Blausäuregeruch grünlichblau wird. Die Analyse dieses blauen

1) Compt. rend. 82, 972.
2) N. J. Min. 1876, 774.
3) Ann. Ch. 181, 232.

Products ergab Zahlen, welche auf die Formel $Fe^2Zr^3(CN)^{12}$ stimmen, also auf eine Turnbulls Blau analoge Verbindung.

Weinsaure Alkalien liefern mit Zirkonlösungen einen weissen Niederschlag, dessen Analyse das Verhältniss 1 Atom Zr auf 1 Mol. Weinsäure wahrscheinlich machte. Statt anzunehmen, dass das vierwerthige Zirkonium alle Hydroxylwasserstoffe der Säure ersetzt habe, liegt es viel näher folgende, auch mit den analytischen Ergebnissen harmonirende Formel anzunehmen:



Auffallender Weise krystallisirt beim Erhitzen einer Lösung von Zirkonhydrat in Kaliumbitartrat in zugeschmolzener Röhre auf 150°, nach dem Erkalten Weinstein mit ganz minimalem Zirkongehalt heraus in der ganz ungewöhnlichen Form seideglänzender Schuppen; ohne Zirkon trat diese Erscheinung nicht auf.

Aus der Abhandlung ergibt sich, dass die Analogie des Zirkoniums mit Silicium sich nicht auf das Gebiet organischer Verbindungen erstreckt und das Zirkonium sich im Gegensatz zu Silicium gegen organische Atomgruppen electropositiv wie ein Erdmetall verhält.

Platin. Zur Gewinnung des Platins wird nach J. Philipp [1]) folgendes Verfahren befolgt: Das rohe Erz wird mit einem Gemisch von 1 Thl. Königswasser und 2 Thl. Wasser in Glasretorten unter 314 Mm. Wasserdruck gelöst, die Lösung eingedampft und die trockene Masse auf 125° erhitzt, bei welcher Temperatur das Palladium und Iridiumsalz zu Chlorür reducirt werden. (Aus der ursprünglichen Lösung des Platinerzes in Königswasser erhält man durch Salmiak stets einen rothen, Iridium und Eisen enthaltenden Niederschlag.) In der nun mit Salzsäure sauer gemachten und geklärten Lösung entsteht durch Salmiak ein Niederschlag von reinem Platinsalmiak, während Iridiumsalmiak sich beim Eindampfen der Mutterlaugen abscheidet. Aus der nach der Fällung das Platinsalmiaks verbleibenden Lösung werden die Metalle durch Eisendrehspäne gefällt; der durch Salzsäure vom überschüssigen Eisen befreite Niederschlag wird aufs Neue in Königswasser gelöst. Der aus dem Platinsalmiak durch Glühen erhaltene Platinschwamm wird gepresst, alsdann in Stücke zerbrochen und im Kalktiegel mit Hülfe des Knallgasgebläses zusammengeschmolzen. Das meiste im Handel vorkommende Platin ist nicht rein, sondern enthält wie die russischen

1) Dingl. pol. J. **220**, 95.

Münzen bis 2 Proc. Iridium, eine Beimengung, welche das Platin besonders geeignet für Geräthe macht.

Zur Darstellung der das Platin begleitenden Metalle: Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium, werden die bei der Platindarstellung erhaltenen Mutterlaugen eingedampft, wobei sich Iridiumsalmiak mit wenig Platin ausscheidet. Die concentrirte Lauge wird einige Zeit bei Seite gestellt, vom ausgeschiedenen Iridiumsalmiak getrennt, verdünnt und mit Zink gefällt. Der Niederschlag wird mit Salzsäure digerirt, gewaschen und geglüht. Königswasser löst aus demselben Palladium und eine kleine Menge Gold auf, während unreines Rhodium zurückbleibt. Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und durch Salzsäure das Palladium ausgefällt. Der Rückstand vom Auflösen des Platins, der bei russischem Platin durchschnittlich gegen 8 Proc. beträgt, wird, um ihn mürbe zu machen, geglüht, dann gemahlen und geschlämmt, um den grössten Theil von Eisen, Gangart u. s. w. zu entfernen. Der Staub, der jetzt noch 2 bis 3 Proc. vom ursprünglichen Erz beträgt, wird mit gleichen Theilen eines Gemisches aus Borax und Salpeter geschmolzen, bis die Masse ruhig fliesst. Nach Behandlung der zerriebenen Schmelze mit Salzsäure und Wasser bleiben vorzugsweise die Platinmetalle zurück. Dieselben werden mit der doppelten Menge Zink im Graphittiegel legirt; die erhaltene Legirung wird zerstossen und gemahlen und durch Salzsäure von Zink befreit. In Röhren aus hessischem Thon mit gläsernen Vorlagen wird die Masse durch Chlor aufgeschlossen. Man erhält auf diese Weise Iridium und Osmiumchlorid neben einer kleinen Menge Platin. Aus dem im Wasserstoffstrome geglühten Rückstande wird durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter das Ruthenium ausgezogen.

Das specif. Gewicht des reinen Platins bestimmten H. Sainte-Claire-Deville und H. Debray [1]) neuerdings genauer zu 21,451; dasjenige des reinen Iridiums zu 22,380 und das des krystallisirten Osmiums zu 22,447. Letzteres ist der dichteste aller bekannten Körper.

Ueber die Durchdringung des Platins mit electrolytischen Gasen stellten Helmholtz und E. Root [2]) Versuche an, welche bewiesen, dass eine Platinplatte, gegen deren eine Seite auf electrolytische Weise Wasserstoff geführt worden war, von demselben so durchdrungen wird, dass er nach einiger Zeit auf der anderen Seite der Platinplatte Polarisation bewirkt.

Eine kurze Beschreibung der Herstellung des Normal-

1) Compt. rend. **83,** 126.
2) C.Bl. 1876, 401; Berl. Monatsb. 1876, 217.

metermaasses für die internationale Metercommission wurde von G. Matthey[1]) mitgetheilt. H. Sainte-Claire-Deville, Tresca und Dumas reihten hieran sachliche Mittheilungen, welche nicht von speciell chemischem Interesse sind.

Platinmohr. Wird Platinchloridlösung mit Glycerin zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ein wenig activer Platinmohr ab. Nach Milan R. Zdrawkowitch[2]) erhält man jedoch ein katalytisch sehr energisch wirkendes Product, wenn man 15 cbcm. Glycerin von 25—27° B. und 10 cbcm. Kalilauge von 1,08 spec. Gew. vermengt zum beginnenden Sieden erhitzt und nun tropfenweise 3—5 cbcm. Platinchlorid von der für analytische Zwecke benutzten Concentration zufügt. Augenblicklich scheiden sich schwarze Flocken aus. Nachdem die Flüssigkeit einige Minuten gekocht hat, lässt man das Platin sich absetzen und wäscht es durch kochende Salzsäure und dann durch kochendes Wasser aus. Die angegebenen Mengenverhältnisse brauchen nicht streng eingehalten zu werden; bei einem Ueberschuss an Kalilauge entsteht jedoch ein sehr schöner, an der Gefässwand haftender Platinspiegel.

Magnetisches Platin aus Nischne-Tagilsk analysirte Terreil[3]). Es enthält Osmium-Iridium, Eisen, Chromeisen, Nickel und ein Silicat. Daubrée[4]) weist auf das analoge Vorkommen des Nickels im Meteoreisen hin.

Siliciumplatin, Pt^2Si, erhielt Anthony Guyard[5]) durch Zusammensetzen von krystallisirtem, gepulvertem Silicium mit Platinschwamm als weisse, krystallinische Masse von metallischem Aussehen. Die Verbindung wird langsam, aber vollständig von Königswasser zersetzt.

Nach Boussingault's[6]) Untersuchung über die Bildung von Silicium- und Kohlen-Platin, werden Platin, Palladium, Iridium und Ruthenium bei Rothgluth durch Kohle nicht carburirt. Kieselsäure ist bei sehr hoher Temperatur durch Kohle reducirbar. Beim starken Erhitzen von Kieselsäure mit Kohle findet man nach dem Erkalten an der Luft kein Silicium, da dasselbe wieder oxydirt wird; befindet sich jedoch während der Operation eine Platinplatte in geringer Entfernung über der Masse, so wird Siliciumplatin gebildet.

Platin und Cyankalium. Wird nach H. Sainte-Claire-Deville und H. Debray[7]) Cyankalium mit Platinmohr in einer Röhre auf 500—600° erhitzt, während ein mit warmem Wasser ge-

---

1) Compt. rend. **88**, 1090; 1091; 1093; 1096.
2) Bull. soc. chim. **25**, 198; Ann. Ch. **181**, 192; Pharm. Z. Russl. **15**, 275.
3) Compt. rend. **82**, 1116.
4) ibid.
5) Bull. soc. chim. **25**, 210.
6) Ann. chim. phys. [5] **8**, 145. Im Auszug Compt. rend. **82**, 591.
7) Compt. rend. **82**, 241.

fülltes Schiffchen damit in Communication steht, so entwickelt sich viel Wasserstoff nebst etwas Kohlenoxyd und es bildet sich ein Doppelcyanür des Platins und Kaliums. Bei etwas höherer Temperatur sublimirt auch Ammoniumcarbonat. Unter dem Einfluss des Cyankaliums zersetzt also das Platin gewissermassen das Wasser.

Siedende Cyankaliumlösung löst Platin unter Wasserstoffentwicklung. Während siedende Quecksilbercyanidlösung durch Platin nicht gefällt wird, scheidet sich sofort Quecksilber aus, welches sich mit dem Platin legirt, sobald ein wenig Cyankalium zugefügt wird.

Chlorplatinate. Ueber die Valenz der seltenen Erdmetalle hatte L. F. Nilson schon früher berichtet [1]), nun gibt er [2]) weitere Beweismittel mit Hülfe der Clorplatinate für seine Ansicht, dass Be zweiwerthig, Ce, La, Di, Y und E dagegen wie Al 4- resp. bei Doppelatomen 6werthig seien. Neu beschrieben ist das Ferrichloroplatinat, $Fe^2Cl^6 \cdot 2PtCl^4 + 21H^2O$. Chromchloroplatinat, $Cr^2Cl^6 \cdot 2PtCl^4 + 21H^2O$ und $In^2Cl^6 \cdot 5PtCl^4 + 36H^2O$.

Platonitrite. Im Hinblick auf die Existenz von Doppelnitriten des Platinoxyduls mit Kalium, Ammonium, Quecksilber (Hg^2) u. a., in welchen Verbindungen weder das Platin noch die salpetrige Säure sich durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen lässt, hat Blomstrand die bereits von Lang angedeutete Vermuthung ausgesprochen, dass sie gepaarte Verbindungen eines fünfatomigen Stickstoffs seien. L. F. Nilson [3]) hat nun eine ganze Reihe derartiger Salze beschrieben, deren Säure als Platotetranitroxylsäure oder kürzer Platonitroxylsäure zu bezeichnen wäre; ihre Salze sind Platonitrite genannt.

Untersucht wurden Kaliumplatonitrit $K^2(NO^2)^4Pt$ und die analogen Salze des Rubidiums, Cäsiums, Ammoniums, Thalliums, Natriums, Lithiums und des Silbers; ferner ein Silberdiplatonitrit $Ag^2[(NO^2)^2Pt]^2O$. Von Salzen zweiwerthiger Metalle sind diejenigen des Calciums $Ca(NO^2)^4Pt + 5H^2O$ und die, abgesehen vom Krystallwasser ganz analogen Salze des Strontiums, Bariums, Bleis, Magnesiums, Mangans, Kobalts und Nickels beschrieben. Ferroplatonitrit kann nicht bestehen. Weiterhin beschreibt Vf. noch Platonitrite des Kupfers (basisches und normales), Zinks, Cadmiums, Quecksilbers und Berylliums. Von sechswerthigen Metallen sind untersucht die Platonitrite des Aluminiums, des Chroms, Indiums, ein Ferri-diplatonitrit, Yttriumplatonitrit, sowie analoge Verbindungen des Erbiums, Ceriums, Lanthans und Didyms.

Die Platonitrite bilden meist sehr schöne, aber leicht lösliche

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 53.
2) Berl. Ber. **9**, 1056; 1142.
3) Berl. Ber. **9**, 1722.

Krystalle; nur das basische Hydrargyrosalz ist unlöslich. Bei 100° werden die Mn-, Co-, Ni-, Cu-, Zn- und Al-Salze völlig zersetzt; die übrigen sind beständig oder geben nur Krystallwasser ab. Der Grund warum einige Metalle (Beryllium, Ferro- und Ferri-Eisen und Indium) keine Platonitrite liefern, ist in der Neigung der Platonitritlösungen begründet, unter Abgabe von salpetriger Säure in Diplatonitrite überzugehen. 2(R_O_NO=NO_O_Pt_O_NO=NO_O_R)= (R_O_NO=NO_O_Pt_O_Pt_O_NO=NO_O_R) + 2(R_O_NO) + N^2O^3. Ausser der Silberverbindung, welche grün ist, sind alle diese Salze lebhaft roth.

Ueber amidartige Derivate des Platins siehe Kapitel »Amine«.

Palladium. Verhalten in einer Alkoholflamme. Bereits im Jahre 1824 hatte F. Wöhler[1]) die Beobachtung gemacht, dass sich Palladium, sowohl als Schwamm wie als blankes Blech in einer Alkoholflamme berusst, wobei sich blumenkohlförmig verzweigte Anhäufungen von Kohle bilden, welche nach dem Verbrennen ein feines Skelett von Palladium zurücklassen. Ebenso ist das Verhalten in einer Leuchtgasflamme. W. hatte diess früher auf eine besondere Affinität des Palladiums für Kohlenstoff zurückführen zu müssen geglaubt; nach der Beobachtung Graham's über die Eigenschaft jenes Metalls Wasserstoff zu absorbiren, ist indess das erwähnte Verhalten wohl hiermit in Zusammenhang zu bringen. Besondere Versuche zeigten, dass Palladium nicht im Stande ist, Aethylengas etc. aufzunehmen, dass es jedoch bei Glühhitze, aber weit unter der Temperatur, bei welcher Aethylen sich zersetzt, dieses unter Kohleabscheidung zu zerlegen vermag.

Wasserstoffpalladium. Weiterhin beschreibt F. Wöhler einen Apparat, welcher sehr geeignet ist die Beladung von Palladiumschwamm mit Wasserstoff in Vorlesungen zu zeigen.

Ueber die Nichtanwendbarkeit des Palladiumchlorids als Reagens auf Jod in besonderen Fällen siehe bei Ferrocyankalium und bei Jod pag. 82.

Palladocyankalium, $PdCy^4K^2$, erhält man in Gestalt farbloser Säulen nach Vidau[2]) durch Auflösen des aus Chlorpalladium mittelst Kali gefällten Niederschlags in Cyankalium und Eindampfen der Flüssigkeit. Das Palladium ist darin durch die gewöhnlichen Reagentien nicht zu erkennen, die Zerstörung der Palladocyangruppe gelingt nur schwierig und erfordert die Hülfe von Königswasser. Da diese Verbindung Calcium, Barium, Zink und Eisenoxydul, nicht aber Magnesium, Aluminium und Eisenoxyd aus den betreffenden

1) Berl. Ber. **9**, 1713; Ann. Ch. **184**, 128. 2) Arch. Pharm. [3], **9**, 355.

Salzen abscheidet, so kann sie zur Trennung beider Gruppen benutzt werden. (S. auch Cuprocyankalium.)

Osmium wird von H. Sainte-Claire-Deville und H. Debray [1]) als ein bläuliches Metall beschrieben, welches wahrscheinlich in Würfeln oder Rhomboëdern krystallisirt erhalten werden kann, das höchste bekannte specif. Gewicht 22,477 besitzt und Glas mit Leichtigkeit ritzt.

Krystallisirtes Osmium bildet sich, wenn die Dämpfe der Osmiumsäure über glühende Kohle geleitet werden. Zu diesem Zweck leitet man zunächst Benzoldampf durch ein glühendes Porzellanrohr wobei sich dieses innen mit Kohle überzieht; dann lässt man die Osmiumsäuredämpfe eintreten. Gleichzeitig bilden sich auch kupferrothe, krystallinische Massen, welche ein Sesquioxyd des Osmiums, Os^2O^3, sind. Osmiumpulver erhält man beim Durchleiten von Osmiumsäuredampf und Kohlenoxyd durch eine glühende Porzellanröhre. Durch Schmelzen von amorphem Osmium mit Zinn und Auflösen in Salzsäure gewinnt man als Rückstand Osmium in Form eines dunkelblauen, krystallinischen Pulvers.

Ruthenium. H. Sainte-Claire-Deville und H. Debray [2]) berichteten über Ruthenium und dessen Verbindungen. Das Metall oxydirt sich im Sauerstoffstrom erhitzt zu dem Oxyd RuO^2, welches nur bei Rothgluth merklich sublimirt. Wird Ruthenium dagegen mit einem Gemenge aus Kaliumcarbonat und -nitrat geschmolzen, so entsteht ein orangegelbes Salz der Ruthensäure. Die Lösung des Salzes wird mit Chlor gesättigt und im Wasserbad im Chlorstrom destillirt, wobei Hyperruthensäure in goldgelben Krystallen sich verdichtet.

Die Lösung des Kaliumsalzes der Säure liefert bei der Behandlung mit Alkohol Ruthenoxyd, welches durch Glühen in Leuchtgas reducirt wurde.

Das erhaltene Metall mit dem sechsfachen Gewicht an Zinn zusammengeschmolzen ergab eine Legirung, welche beim Auflösen in kochender Salzsäure würfelförmige Krystalle einer aus gleichen Aequivalenten der Metalle bestehenden Legirung hinterliess. Diese wurde durch Glühen im Chlorwasserstoffgasstrom vollkommen von Zinn befreit und so das Ruthenium in krystallinischer Form erhalten. Das specif. Gew. dieses Products war 12,261.

Wird Chlor in eine Lösung des orangegelben Kaliumrutheniats geleitet, so tritt ein Augenblick ein, in welchem die Flüssigkeit dunkel erscheint, indem sie mit schwarzen Krystallen erfüllt ist. Diese bilden orthorhombische Octaëder, welche von einem Prisma (Winkel 117°) abzuleiten und mit Kaliumpermanganat isomorph sind. Die Hyperruthensäure scheint sich nicht mit Basen verbinden zu

1) Compt. rend. **82**, 1076. 2) Compt. rend. **83**, 926.

können, denn beim Auflösen in Kalilauge entwickelt sich Sauerstoffgas und es entsteht ein dunkelgrünes Salz von der Formel $KRuO^4$.

Es sind daher folgende Säuren des Rutheniums zu unterscheiden: Ruthenige Säure, RuO^3, welche mit Kali eine orangegelbe Lösung bildet; Heptaruthensäure, Ru^2O^7, mit Kalium das schwarzgrüne Salz $KRuO^4$ bildend und Hyperruthensäure, RuO^4, welche keine Salze bildet, flüchtig ist und sich bei 108° unter Explosion zersetzt.

Weiterhin beschrieben die Vff. eingehend die zur Analyse des rohen Rutheniums und seiner Legirungen einzuschlagenden analytischen Wege.

Vanadium. Ueber physikalische Wirkungen des Vanadiums berichtete Priestley [1]).

Darstellung zahlreicher Vanadiumverbindungen. Anthony Guyard [2]) gab eine Zusammenstellung der theilweise auf eigene Erfahrung gegründeten Vorschriften für die Gewinnung der verschiedensten Vanadinverbindungen.

Beschrieben ist die Darstellungsweise des Vanadinchlorürs, -bromürs, -fluorürs, -nitrats, -sulfats, -fluorsilicats, -oxalats, -tartrats, -citrats, -succinats. Vom Oxyd ist die Gewinnung des Sulfats, Borats und Pyrophosphats beschrieben. Ferner bespricht Vf. die Alkalisalze der Vanadinsäure und speciell die Darstellung des Ammoniumdivanadats.

Aufallender Weise erklärt er die bekannte Vanadiumbronze, die seither als Metavanadinsäure galt, für nichts Anderes als ein Ammoniumsalz der Vanadinsäure, da beim Erhitzen Ammoniak entwickelt werde. (Es ist vielleicht nicht unnöthig darauf hinzuweisen, dass die meist sehr einfachen Darstellungsmethoden der aufgezählten Verbindungen ohne irgend welche Belege über die Reinheit der erhaltenen Producte vom Vf. mitgetheilt sind. Ref.)

Sulfate des Vanadintetroxyds beschrieb B. W. Gerland [3]). Die unlösliche Verbindung $Vd^2O^4(SO^3)^3+4H^2O$ entsteht beim Abdampfen der schwefelsauren Lösung des Pentoxyds bei Gegenwart von Reductionsmitteln; die Substanz bildet blaue Kryställchen, die in Alkohol und kaltem Wasser schwer löslich sind, dagegen lösen sie sich leicht in heissem Wasser und zerfliessen an der Luft zu einer honigartigen, blauen Masse. Wird der Rückstand der abgedampften wässerigen Lösung mit Alkohol ausgezogen, so bleibt die in Wasser lösliche Verbindung $Vd^2O^4(SO^3)^3+15H^2O$ zurück. Wird die Lösung der erwähnten Sulfate mit conc. Schwefelsäure gekocht, so scheidet sich ein hellgraugrünes Pulver aus von der Formel $Vd^2O^4(SO^3)^2$.

1) R. Soc. Proc. **24**, 40.
2) Bull. soc. chim. **25**, 350.
3) Berl. Ber. **9**, 867; Ch. News **34**, 2.

Wenn man diese unlösliche Modification mit Wasser auf 130° erhitzt, so löst sie sich zu einem blauen Syrup.

Metavanadinsäure (Vanadiumbronze), eine prachtvolle goldgelbe Farbe erhält man nach dem Vf. in folgender Weise. Eine Lösung von Kupfersulfat mit Chlorammonium im Ueberschuss wird so lange mit einer Lösung von Ammoniumvanadat versetzt, bis der Niederschlag bleibend zu werden beginnt, darauf erhitzt man, worauf bei 75° die Abscheidung der goldgelben Flitter eintritt, die nach einigen Stunden beendet ist und bis auf Spuren alles Vanadin enthält. Die Reinigung des Products geschieht durch Behandeln desselben mit verd. Schwefelsäure und schwefliger Säure. Die Zusammensetzung der Farbe ist HVd^2O^3.

Vf. empfiehlt mit der Vanadinsäure Versuche hinsichtlich ihrer Verwendung statt der echten Goldbronce auszuführen, da sie unveränderlich an der Luft ist und gut deckt.

J. K. Crow [1]) untersuchte gleichfalls das Vanadindi- resp. tetroxyd VdO^2 oder Vd^2O^4 und seine Verbindungen. Bezüglich der Darstellung der Verbindung selbst, sowie seines Hydrates bringt Er nichts Neues. Von den Sulfaten des Vd^2O^4 werden beschrieben: 1) Ein Trisulfat, $Vd^2O^43SO^3 + 6H^2O$, blaues krystallinisches Pulver; dasselbe mit $4H^2O$ ebenfalls blau und krystallinisch. Ersteres entsteht beim Zusatz von schwefliger Säure zu einer Lösung von Vd^2O^5 in conc. Schwefelsäure und wird krystallinisch erhalten beim Eindampfen der Flüssigkeit. Durch Waschen mit Aether wird es gereinigt. Das wasserärmere Salz fällt krystallinisch nieder auf Zusatz conc. Schwefelsäure zu einer Lösung des wasserreicheren Salzes. 2) Ein Disulfat, $Vd^2O^42SO^3 + 7H^2O$ und $+4H^2O$, welches entsteht, wenn die Lösung von Vd^2O^4 in Schwefelsäure zur Trockne verdampft und dieser Rückstand mit absol. Alkohol gewaschen wird, bildet sich auch beim Behandeln des reinen Trisulfats mit absol. Alkohol. Das wasserärmere Salz entsteht, wenn der absol. Alkohol längere Zeit mit dem andern Salz in Berührung ist. Beide Substanzen sind blaue Pulver. Dieselben sind wie das Trisulfat, in Wasser sehr leicht löslich. Beim Erhitzen geben sie ihr Wasser ab, während gleichzeitig eine tiefergreifende Zersetzung vor sich geht. — Vanadinoxychlorid, $Vd^2O^4Cl^2 + 5H^2O$, entsteht beim Einleiten von H^2S in eine Lösung von Vd^2O^5 in conc. Salzsäure; durch Filtration und Abdampfen der Lösung zur Trockne erhält man das Oxychlorid als braune, amorphe Masse, die sich ungemein leicht in Wasser mit blauer, in absolutem Alkohol oder conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe löst, welche braune Farbe aber auf Zusatz von H^2O sofort in

1) Ch. Soc. J. 1876, **2**, 453.

Blau übergeht. Von den Salzen der Vd^2O^4 mit Metalloxyden werden beschrieben: Kaliumhypovanadat, $(Vd^2O^4)^2R^2O + 7H^2O$, Natriumsalz analog $+ 7H^2O$, Ammoniumsalz analog $+ 3H^2O$, Bariumsalz $(Vd^2O^4)^2BaO + 5H^2O$, werden aus schwefelsaurem Vanadindioxyd oder dem Oxychlorid durch Zusatz von dem betreffenden Metallhydroxyd im Ueberschuss erhalten. Die drei ersten sind in Wasser leicht, in Alkalien schwer lösliche, rothbraune, krystallinische Substanzen. Das Bariumsalz ist selbst in heissem Wasser schwerlöslich, rothbraun und amorph. Ein Bleisalz, Vd^2O^4PbO und ein Silbersalz, $Vd^2O^4Ag^2O$, wurden durch Fällung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat oder Nitrat und Silbernitrat dargestellt und bildet das erstere einen braunen, das letztere einen schwarzen Niederschlag.

Vanadiummineralien. Vanadium ist in vielen amerikanischen Eisenerzen gefunden worden (I. Walz [1]), C. M. Stilwell [2]).

Roscoelit nannte James Blake ein von H. E. Roscoe [3]) untersuchtes Vanadiummineral aus San Francisco. Dasselbe enthält 28 Proc. Vanadium und entspricht der Formel $(Al^2O^3 \cdot Vd^2O^5)^2 + 2[K^2O \cdot (SiO^2)^9] + H^2O$.

Als Mottromit bezeichnete Roscoe eine Incrustation auf Keupersandstein in Cheshire; es besitzt die Formel $(PbCu)^3Vd^2O^8 + 2(PbCu)(OH)^2$.

Pittacanit enthält etwa 19 Proc. Vanadinsäure. (F. A. Genth [4]).)

Niobium. Stickstoff- und Kohlenstoffniobium. Nach der Beobachtung H. Sainte-Claire-Deville's besitzt das Niobium grosse Neigung, sich mit Stickstoff zu verbinden, was seine Reindarstellung erschwert.

A. Joly [5]) hat nun gefunden, dass auch der Kohlenstoff sich mit Niobium verbindet, so dass beim Schmelzen von Niobsäure mit Soda und Kohle im Kohlentiegel Producte erhalten werden, welche Stickstoff und Kohlenstoff enthalten. Bei Nickelschmelzhitze wurden lange, violettgraue Krystallnadeln gebildet. Das Product ist frei von Sauerstoff, da es mit Chlor nur Niobchlorür liefert, aber keine Spur von Oxychlorür; es ist ein Gemenge von Stickstoffniobium mit Kohlenstoffniobium in wechselnden Verhältnissen. Blei- oder Kupferoxyd werden beim Erhitzen mit der Substanz unter Glüherscheinung reducirt; auf diese Zersetzung begründet Vf. auch die Bestimmung des Stickstoffgehalts der Verbindung.

Je nach der angewandten Reactionstemperatur ergaben sich bei

1) Americ. Ch. 6, 453.
2) Americ. Ch. 7, 41.
3) R. Soc. Proc. 25, 109.
4) Sill. americ. J. 12, 33.
5) Bull. soc. chim. 25, 503; Compt. rend. 82, 1195; Berl. Ber. 9, 958.

der Analyse Zahlen, die den Formeln NbC, $^2/_3$ NbN; NbC, $^4/_5$ NbN und NbC, $^1/_5$ NbN entsprachen.

Niobate und Fluorniobate. B. Santesson [1]) beschrieb eine Reihe von Niobaten und Fluorniobaten. Ausser den Hydraten mit 4 und $7H^2O$ auf $3Nb^2O^5$ sind die Natriumsalze $Na^2Nb^2O^6 + 6$ aq und $2Na^2Nb^2O^6 \cdot Nb^2O^5 + 9$ aq analysirt worden; von Fluorniobaten mehrere Salze der Schwermetalle. Die meisten, nämlich diejenigen von Zn, Mn, Cd, Co und Ni sind zum Theil $^1/_3$ sauer nach der Formel $M^5H^5Fl^{30}Nb^3 + 28$ aq. Das Ferrosalz und ein zweites Nickelsalz entsprechen der Formel $M^3H^4Fl^{20}Nb^2 + 19$ aq, das Kupfersalz ist $Cu^2HFl^{10}Nb + 9$ aq, das Quecksilbersalz $Hg^5Fl^{20}Nb^2 + HgFl^2 + 16$ aq. Aus fluorwasserstoffsaurer Lösung krystallisirbar, sind sie in Wasser unlöslich und werden beim Erhitzen damit zersetzt.

Tantal. Stickstoff- und Kohlenstofftantal. Tantalsäure mit Soda und Kohle im Kohletiegel heftig geglüht, gab Gemenge von TaN und TaC; indess ist der Kohlenstoffeintritt viel leichter als bei Niobium, sodass bei Stahlschmelzhitze ein Product von der Zusammensetzung $TaC + ^1/_{10}TaN$ erhalten wurde.

Stickstofftantal Ta^3N^5 erhält man durch gelindes Glühen des Chlorürs in Ammoniakgas, als ockerrothes Pulver, welches bei fortgesetztem Erhitzen im Ammoniakstrom zur hellen Rothgluth wieder Stickstoff verliert und in ein schwarzes Pulver von der Formel TaN übergeht.

Würfeltitan, welcher von Wöhler als eine Verbindung von Stickstofftitan mit Cyantitan angesehen wurde, dürfte vielleicht auch nur als Gemisch von Stickstofftitan mit Kohlenstofftitan zu betrachten sein. (A. Joly [2]).)

Hermanolith, ein neues von Shepard beschriebenes Mineral wurde von R. Hermann [3]) genauer untersucht. Es enthält Untertantalsäure, Unterilmensäure und niobige Säure an Eisenoxydul und Manganoxydul gebunden. Die Zusammensetzung wird dargestellt durch die Formel $2(2RO \cdot 3NbO^2) + RO \cdot M^2O^5$, worin $RO = (MnO, FeO)$ und $M^2O^5 = (^1/_4Ta^2O^5, \ ^3/_4Il^2O^5)$ ist. Das neue Mineral unterscheidet sich daher wesentlich vom Columbit.

Molybdän. Sublimirte Molybdänsäure durch Erhitzen von molybdän-phosphorsaurem Ammonium gewonnen, zeigt nach Stierlein [4]) im Polarisationsmikroscop prachtvolles Farbenspiel.

Aufbewahren von Molybdänsäurelösung. Die zur

---

1) Berl. Ber. **9,** 854.
2) Bull. soc. chim. **25,** 508; Berl. Ber. **9,** 959; Compt. rend. **82,** 1195.
3) J. pr. Ch. **13,** 386; Sill. americ. J. **11,** 140.
4) J. pr. Ch. **14,** 464.

Fällung der Phosphorsäure benutzte Lösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure setzt bei der Aufbewahrung im Tageslicht einen gelben, krustenartigen Niederschlag ab. Derselbe enthält keine Phosphorsäure, wie man zuweilen glaubt, sondern ist wohl eine besondere Modification der Molybdänsäure. M. Jungck [1]) räth daher die frisch dargestellte Lösung in dunkeln Glasflaschen aufzubewahren.

Eine Untersuchung Hans Thürach's [2]) bezüglich verschiedener Molybdänglanze ergab, dass Molybdänsäure oder Calciummolybdat stete Begleiter des Molybdänglanzes sind. Das Auftreten freier Molybdänsäure, sowie von Calcium- und Strontiumsulfat erklärt sich durch die Oxydation des Glanzes zu Molybdänsäure und Schwefelsäure, welch letztere beigemengte Calcium- etc. -carbonate zersetzt. Durch Salzsäure lassen sich dem Molybdänglanz alle fremden Bestandtheile entziehen, und ist dieser dann durch Salpetersäure von 1,3 bis 1,4 spec. Gew. für analytische Untersuchung am leichtesten aufzuschliessen.

J. W. Mallet [3]) gab folgende Mittheilungen über Reactionen der Wolframsäure:

1) Wird zu einer Lösung eines alkalischen Wolframiats conc. Salzsäure im Ueberschuss gesetzt, so entsteht zuerst ein Niederschlag, der sich jedoch grösstentheils wieder auflöst.

2) Die so bereitete saure Lösung der Wolframsäure nimmt, wenn sie mit kleinen Stückchen Zink nach und nach versetzt wird, verschiedene Farben an, von denen ein brillantes Magentaroth am bemerkenswerthesten ist.

3) Setzt man der salzsauren Lösung zuerst KCNS und dann Zink zu, so wird sie tief grün.

4) Wenn die Lösung eines alkoholischen Wolframiats zuerst mit Rhodankalium, dann mit einer grossen Menge Wasser, nachher mit Salzsäure und schliesslich mit Zink versetzt wird, so entsteht eine schöne Amethystfarbe.

5) Die bekannte Blaufärbung der Wolframlösungen lässt sich am besten durch hydroschweflige Säure erzeugen.

Die Einwirkung organischer Säuren auf **wolframsaures** Kalium und Natrium studirte J. Lefort [4]). Angewandt wurden Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure in verschiedenen Verhältnissen und dabei beobachtet, dass bei den drei ersten Säuren das Natrium nur zum Theil an die organische

---

1) Z. anal. Ch. **15**, 290.
2) J. pr. Ch. **14**, 305.
3) Ch. Soc. J. [2], **13**, 1228.
2) Ann. chim. phys. [5], **9**, 93; im Auszug: Compt. rend. **82**, 1182.

Säure tritt und so mehr oder weniger saure Wolframate gebildet werden. Bei Anwendung von Wein- und Citronensäure ist die Reaction weniger ausgesprochen, da Doppelsalze gebildet werden.

Ueber Silicowolframate des Cäsiums und Rubidiums s. bei Cäsium und Rubidium.

Organische Chemie.

Allgemeines.

Auf eine Abhandlung von Victor Meyer [1]) »Zur **Valenz** und Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs«, worin derselbe u. A. auch die verschiedenen Beobachtungen zusammenstellt, welche gegen die Möglichkeit der Existenz einer aus drei Kohlenstoffatomen bestehenden geschlossenen Kette sprechen, sei verwiesen.

Auf Abhandlungen von W. Odling [2]) über **Formeln der Alkohole** und von Armstrong [3]) über systematische Nomenklatur organischer Verbindungen kann nur verwiesen werden.

In etwas erweiterter Fassung wiederholt Berthelot [4]) seine theoretische Betrachtungen über die **Carbonyle** [5]). Er zieht hauptsächlich den Kampher in den Kreis seiner Betrachtungen. Die vollständige Ignorirung sämmtlicher Errungenschaften der neueren Chemie in Bezug auf die Erkenntniss der chemischen Structur organischer Verbindungen seitens Berthelot's überhebt uns der Verpflichtung eingehend über diese Theorien zu berichten.

Im Anschluss an eine Mittheilung Wreden's [6]), wonach sowohl Toluol als auch Camphersäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoff nach Berthelot's Methode nur Kohlenwasserstoffe der Reihe C^nH^{2n} nicht der Reihe C^nH^{2n+2} wie Berthelot behauptet, entstehen, macht Letzterer [7]) nun genauer auf die Bedingungen aufmerksam unter welchen aromatische Kohlenwasserstoffe in gesättigte übergehen. Diese sind: Erhitzen mit stark conc. Jodwasserstoffsäure (ohne Phosphor) auf 280° im Oelbade (nicht im Luftbade) und Anwendung des 80- bis 100fachen Gewichts des Kohlenwasserstoffs an Jodwasserstoffsäure [8]). So entsteht aus Toluol ein Kohlenwasserstoff C^7H^{16}.

1) Ann. Ch. **180**, 192.
2) Phil. Mag. 1876, **1**, 205; Ch. News, **33**, 156; 177.
3) Ch. News. **33**, 156; 177.
4) Ann. chim. phys [5], **6**, 460.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 128.
6) Berl. Ber. **8**, 769.
7) Bull. soc. chim. **26**, 146.
8) Hier muss daran erinnert werden, dass Wreden in einer früheren Mittheilung (Berl. Ber. **6**, 1379) die Angabe macht, aus Camphersäure und HJ einen Kohlenwasserstoff C^8H^{18} erhalten zu haben.

Unter dem Titel: »Zur Kenntniss des Baues und der Bildung **färbender Kohlenstoffverbindungen**« veröffentlicht Otto N. Witt eine Abhandlung [1]), der folgende Sätze entnommen sind: »Die Farbstoffnatur aromatischer Körper ist bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden und einer salzbildenden Gruppe.« (Eine farbstoffgebende Gruppe nennt O. N. W. Chromophor und einen Körper, in dem ein Chromophor vorhanden ist und der nur einer salzbildenden Gruppe bedarf um zum Farbstoff zu werden ein Chromogen; so ist z. B. NO^2 ein Chromophor und Nitrobenzol, welches nur an Stelle von H Hydrŏxyl aufzunehmen hat um zum Farbstoff zu werden ein Chromogen.) »Das Chromophor äussert seinen farbstofferzeugenden Einfluss mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn dieselben in freiem Zustande sich befinden.« »Von zwei im Uebrigen gleich gebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen Salze beständiger sind.«

Unter den aromatischen Substanzen sind es nur die der Orthoreihe angehörigen Hydroxylverbindungen, welche die Eigenschaft haben die **Fällung des Kupfers** durch Natronlauge zu verhindern. 1 Mol. Salicylsäure verhindert die Fällung von $^1/_2$ Mol. Kupfervitriol durch NaOH. m- und p-Oxybenzoësäuren verhalten sich ganz anders. Ebenso verhindert Brenzchatechin die Fällung, Resorcin und Hydrochinon nicht. Gallussäure, Pyrogallussäure und Chinasäure etc. verhindern ebenfalls die Ausfällung. Phtalsäure und ihre Isomeren, welche nicht Oxysäuren sind, verhindern die Fällung nicht. (W. Weith [2]).

A. Wanklyn [3]) fand, dass organische, stickstoffhaltige Stoffe (Eiweissstoffe), wenn sie in Lösung durch die porösen Filter der »Silicated Carbon Filter Company«, welche aus kieselsäurehaltiger Kohle bestehen, gehen sehr rasch oxydirt werden. Verdünnter Urin oder Milch wurden durch eine 4 Zoll dicke Schicht solcher Kohle filtrirt und fast völlig ihrer stickstoffhaltigen organischen Stoffe beraubt.

Die Frage, ob sich bei der **Verwesung stickstoffhaltiger organischer Materie** freier Stickstoff ausscheiden könne ist von G. Hüfner [4]) einer äusserst sorgfältigen Prüfung unterworfen worden. Fibrin wurde mit Wasser und Sauerstoff in gläsernen zugeschmolzenen Kolben während mehrerer Wochen (4—6) bei einer um 40° schwankenden Temperatur oder während 2—3 Monaten möglichst häufig und lange dem directen Sonnenlichte ausgesetzt und das Gas, welches sich bei der innerhalb dieser Zeit eingetretenen Zersetzung entwickelt hatte, untersucht. Das Verhältniss der hierbei entwickelten

1) Berl. Ber. **9**, 522.
2) Berl. Ber. **9**, 342.
3) Ch. News. **33**, 243.
4) J. pr. Ch. **13**, 292.

Kohlensäure und Stickstoff zu einander war sehr wechselnd und schwankte innerhalb der Grenzen 118,08 und 2,66 zu 1. Bei Kolben von ca. 1200 CC. Inhalt war der gefundene Stickstoff im Mittel grösser als bei solchem von nur 350 CC. Inhalt. Das Gas war in allen diesen Versuchen aus dem Versuchskolben mit Hülfe einer Quecksilberpumpe, die mittelst eines Kautschukschlauches an die Kolben befestigt wurde aus den letzteren ausgepumpt worden. In Versuchen dagegen wo die Versuchskolben direct unter Quecksilber geöffnet wurden und bei welchen das Gas das in denselben enthalten war unmittelbar in das Eudiometerrohr einströmte, fand sich keine Spur Stickstoff in demselben vor. G, H. ist daher geneigt den bei den ersten Versuchen beobachteten Stickstoff nicht als ein Product der Reaction, sondern als ein, während des Auspumpens durch den Kautschuk eingedrungenen fremden Körper anzusehen und neigt sich daher zur Ansicht, dass Stickstoff nicht in freiem Zustande bei der beschriebenen Reaction auftrete.

Einen **Dysodil** von Rotl bei Bonn hat A. H. Church [1]) analysirt. Das mit Wasser und Salzsäure gewaschene und bei 100° getrocknete Mineral wurde analysirt, ebenso das mit Wasser und concentrirter Salzsäure behandelte Mineral. Aus den erhaltenen Werthen schliesst A. H. Ch., dass der verbrennliche Theil des Minerals folgende Zusammensetzung habe:

C	H	S	N	O
69,01 %	10,04 %	2,35 %	1,70 %	16,90 %.

Der Schwefel, so vermuthet er, sei an Eisen gebunden in der Asche, entgegen dem Tasmanit [2]), in welchem eine organische Schwefelverbindung angenommen werden müsse.

Zur Darstellung von **Chlor-** oder **Bromsubstitionsprodukten** solcher Körper, auf welche die Halogene nur langsam und bei hoher Temperatur einwirken, leitet O. Damoiseau [3]) die im geeigneten Verhältniss gemischten Stoffe dampfförmig über auf 250 bis 400° erhitzte poröse Thierkohle [4]). Es gelingt so leicht aus C^2H^5Cl sämmtliche Chlorsubstitutionsprodukte desselben zu gewinnen.

Ebenso bilden Aethylbromid, sowie Aethylenbromid und Brom sämmtliche Bromderivate.

Bei **durchgreifender Chlorirung** (Erhitzen mit JCl^3 oder $SbCl^5$) liefert nach V. Merz [5]) die Mehrzahl der aromatischen Substanzen,

1) Ch. News. **34,** 155.
2) Ch. News. **10,** 279.
3) Compt. rend. **83**, 60; s. a. pag. 7 dieses Berichtes.
4) Diese Thierkohle bereitet man am besten durch Glühen einer Mischung getrockneten Blutes mit Potasche, Auslaugen der Masse mit Wasser und nochmaliges, möglichst starkes Glühen.
5) Berl. Ber. **9,** 1048; 1228.

wenn sie nöthigenfalls bis auf ca. 360° erhitzt werden, Perchlorbenzol und eventuell einzeln oder zusammen Perchlormethan und Perchloräthan. So geben Phenol, Kresol, Thymol, sowie Chloranil, Perchlorbenzol; ebenso Resorcin, während Pyrogallol hauptsächlich Perchloräthan liefert. Perchlorbenzol entsteht ferner aus Campher, Terpentinöl, sowie aus Azobenzol und den drei Penylaminen, ferner aus Diphenylmethan, Diphenyläthan, Anthracen, Phenanthren und und Naphtalin. Interessant ist die Beobachtung von F. Krafft [1]), dass Hexyljodid (aus Mannit) beim Erhitzen mit JCl^3 bis auf 250° ebenfalls Perchlorbenzol in reichlicher Menge liefert. Nach weiteren Versuchen von Krafft und Pierre Chappuis gibt Trichloressigsäure mit JCl^3 bei 200° CO^2, HCl und CCl^4; Propionsäure gibt CO^2 HCl und C^2Cl^4; aus Isobuttersäure entsteht neben etwas CCl^4 und C^2Cl^4 ein bei 268 bis 270° siedender Körper, wahrscheinlich C^3Cl^8, Perchlorpropan.

Aeusserst beständig zeigte sich Diphenyl, welches nach V. Merz nur Perchlordiphenyl liefert, einen erst in beginnender Rothgluth flüchtigen Körper. Ganz ähnliche Resultate wie die durchgreifende Chlorirung gab die durchgreifende Bromirung mit J und Brom. E. Gessner und E. Wahl, welche diese letztere untersuchten erhielten aus Benzol, Toluol, Phenol und Azobenzol Perbrombenzol, C^6Br^6, einen oberhalb 300° schmelzenden, schön sublimirenden, krystallisirenden Körper. Naphtalin und Diphenylamin lieferten Hexabromderivate, blieben also ungespalten. E. Wahl beobachtete ferner, dass CBr^4 beim Sieden succesive in C^2Br^6, C^2Br^4 und schliesslich in C^6Br^6 übergeht. Auch beim anhaltenden Erhitzen von CBr^4 auf 300 bis 400° entsteht C^6Br^6. Jodallyl mit überschüssigem Brom schliesslich auf 240° erhitzt gab CBr^4, C^2Br^6 und wahrscheinlich C^3Br^8.

Die Einwirkung von **Antimonpentachlorid** auf einige organische Substanzen hat Carl Woldemar Lössner [2]) untersucht. In allen untersuchten Fällen wirkte dasselbe total anders als Phosphorpentachlorid, denn die erhaltenen Producte waren so weit sie sich überhaupt charakterisiren liessen Chlorsubstitutionsproducte der angewandten Verbindungen. Auf einige Substanzen (Milchsäure, Weinsäure und Phenol) wirkte das $SbCl^5$ so heftig ein, dass vollständige Zerstörung des organischen Molecüls eintrat. Chloroform gab dagegen (bei 100°) ganz glatt CCl^4; Aethylbromid schied alles Brom ab und lieferte Aethylchlorid; Aethylenbromid schied in der Kälte und bei gelindem Erwärmen mit 1 Mol. $SbCl^5$ die Hälfte des Broms, mit 2 Mol. $SbCl^5$ alles Brom ab und

1) Berl. Ber. **9**, 1085. 2) J. pr. Ch. **13**, 418.

gab im ersten Fall Aethylenchlorobromid (Sdp. 106 bis 108°), im zweiten Aethylenchlorid. Essigsäure lieferte Monochloressigsäure. Bei anderen Verbindungen der Fettreihe konnten nicht so glatte Resultate erhalten werden. Milchsäure, Weinsäure werden unter starkem Aufschäumen und Schwärzung zerstört, auch mit Glycerin und einigen zusammengesetzten Aethern konnten keine günstigere Resultate erhalten werden. Die Beobachtungen an Bernsteinsäure standen im Wiederspruch mit den Angaben Hugo Müllers [1]), der aus dieser Säure und $SbCl^5$ Monochlorbernsteinsäure erhalten zu haben angibt. C. W. L. konnte eine solche Säure nicht gewinnen. Einfach und glatt substituirend wirkte $SbCl^5$ auf Benzol und bildete zuerst Monochlorbenzol und weiter p-Dichlorbenzol. Benzoësäure lieferte Mono- und Dichlorbenzoësäure. Phenol wurde durch $SbCl^5$, selbst nach Verdünnung durch CCl^4 und beim Abkühlen vollständig unter Schwärzung zersetzt ohne definirbare Verbindungen zu geben. Salicylsäure liess sich leicht in ein Gemisch von wenig Monochlor- mit viel Dichlorsalicylsäure (Schmp. 214°) umwandeln, als sie mit ungefähr 3—4 Mol. $SbCl^5$ allmählig gelinde erwärmt wurde; weniger $SbCl^5$ anzuwenden schien nicht rathsam, da sonst die Reactionsmasse zu bald fest wurde und nur durch stärkeres Erwärmen flüssig erhalten werden konnte. Die gebildete Monochlorsalicylsäure wurde nicht im Zustand absoluter Reinheit erhalten; sie schmolz bei 163° (Beilstein fand den Schmp. einer Chlorsalicylsäure bei 167,5° [2]), während die viel schwerer lösliche Dichlorsalicylsäure leicht rein zu gewinnen war. Aus einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol mit 2 Thln. Wasser konnte sie in weissen, säulenförmigen Kryställchen erhalten werden. In Wasser fast nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich; Schmp. 214°, wobei unter theilweiser Zersetzung sublimirbar; ihre Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. Durch anhaltendes Kochen der Dichlorsalicylsäure mit Kalilauge oder besser beim Verdampfen mit überschüssiger Kalilauge bis nahe zur Trockne wurde ein Gemisch mehrerer Oxysäuren erhalten, worunter Pyrogallussäure und Oxysalicylsäure sich befanden. Glatter verlief die Einwirkung von $SbCl^5$ auf p-Oxybenzoësäure. Wurde 1 Mol. dieser Säure mit 2 Mol. $SbCl^5$ gelinde erwärmt so bildete sich viel Monochlor-p-oxybenzoësäure, schöne, weisse Nädelchen vom Schmp. 169 bis 170° [3]), die mit PCl^5 behandelt ein Chlorid gab, das sich durch Kochen mit H^2O in die bei 201° schmelzende Dichlorbenzoësäure

1) Zeitschrift Ch. Pharm. 1862, 102.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 304.
3) Peltzer (Ann. Ch. Ph. **146**, 287) fand den Schmp. einer Monochloroxybenzoësäure bei 187,5 bis 188°.

überführen liess. Natriumamalgam wirkte in alkalischer Lösung kaum, in saurer sehr heftig auf Monochlor-p-oxybenzoësäure ein und konnte kein definirbares Product erhalten werden. Um Dichlor-p-oxybenzoësäure aus p-Oxybenzoësäure und $SbCl^5$ zu erhalten mussten beide Körper unter Anwendung eines Ueberschusses des letzteren mit einander erwärmt werden. Leichter erhielt man diese Säure aus Monochlor-p-oxybenzoësäure und 2 Mol. $SbCl^5$ beim Erwärmen. Dichlor-p-oxybenzoësäure bildet feine, meist büschelförmig vereinigte Nädelchen; in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, in Alkohol und Aether leicht löslich; sublimirbar ohne merkliche Zersetzung; Schmp. 255 bis 256°; gibt mit $FeCl^3$ in verdünnter Lösung eine braune Färbung. in conc. einen braunen Niederschlag. Oxybenzoësäure verhält sich gegen $SbCl^5$ ganz anders als ihre beiden Isomeren. Es konnten keine Chlorsubstitutionsprodukte erhalten werden. Die Einwirkung ist scheinbar nicht heftig, doch erhält man nur schmierige, harzartige Produkte.

F. Kopfer [1]) beschreibt ein neues Verfahren der **Elementaranalyse** organischer (C H und O enthaltender) Körper. Die Substanzen werden im Sauerstoffstrom erhitzt und die vollständige Verbrennung derselben dadurch bewirkt, dass die sich hierbei entwickelnden Gase und Dämpfe über mässig erhitztes Platinschwarz geleitet werden. Wir verschieben eine eingehende Schilderung dieses schönen und viele grosse Vorzüge bietenden Verfahrens bis zum Erscheinen der ausführlichen Abhandlung. P. Palmeri [2]) bespricht eine Modification der Apparate und der Ausführung der organischen Elementaranalyse. D. Loiseau [3]) beschreibt Versuche über die Verbrennung organischer Verbindungen im Sauerstoff ohne Anwendung irgend eines anderen Oxydationsmittels oder Sauerstoffüberträgers und zeigt, dass z. B. Zucker sich sehr genau analysiren lasse indem man ihn in einer 15 Mm. weiten Röhre im sehr langsamen Sauerstoffstrome einer allmählig steigenden Hitze aussetzt und die sich entwickelnden CO^2 und H^2O in Absorptionsapparaten auffängt und wägt.

Auf die ausführliche Abhandlung von A. Mitscherlich [4]) »Elementaranalyse mittelst Quecksilberoxyds« können wir nur verweisen.

J. L. W. Thudichum und Ch. T. Kingzett [5]) haben die Methode von Frankland und Armstrong [6]) der Verbrennung org. Verbindungen behufs Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmung ge-

1) Ch. Soc. J. 1876 **1,** 660; Berl. Ber. **9,** 1377.
2) Rendiconto della Reale Academia delle Scienze fisiche e matematiche, 4 Heft, April 1876.
3) Compt. rend. **82,** 1339.
4) Z. anal. Ch. **15,** 391; s. auch Jahresber. f. r. Ch. 1875, 126.
5) Ch. Soc. J. 1876, **2,** 363.
6) Ch. Soc. J. [2], **6,** 77; 109.

prüft und fanden, dass sie für Stickstoff vortreffliche, für Kohlenstoff weniger gute Resultate gab.

J. L. W. Thudichum und H. W. Hake [1]) finden, dass der Fehler, welchen man bei der organischen Elementaranalyse dadurch macht, dass man Kupfer, welches im Wasserstoff reducirt und darin erkaltet ist, in den Verbrennungsröhren vorlegt höchstens 0,025 % beträgt, welcher Fehler übrigens noch dadurch vermieden werden kann, dass man das Kupfer in Kohlensäure erkalten lässt.

G. St. Johnson [2]) räth, nur solche Kalilauge bei organischen Elementaranalysen als Absorptionsflüssigkeit anzuwenden, welche frei von Nitriten ist. Auch ist nach seinen Erfahrungen die Benützung von im Wasserstoff reducirtem Kupfer eine Fehlerquelle, da der von dem Kupfer eingeschlossene Wasserstoff während der Verbrennung zu Wasser oxydirt wird.

P. Champion und H. Pellet [3]) bestimmen den Stickstoff in Salpetersäureäthern (Nitroglycerin, Schiessbaumwolle) dadurch, dass sie die Substanz mit Normaleisensalz, HCl und verd. H^2SO^4 kochen und entweder das gebildete NO messen oder das entstehende Eisenoxyd volummetrisch bestimmen.

Zur Frage der Stickstoffbestimmung in Eiweisskörpern [4]) hat Leo Liebermann [5]) einen Beitrag geliefert. Er schliesst sich Seeger und Nowak an und behauptet die Unbrauchbarkeit der Will-Varrentrapp'schen Methode.

Karl Zulkowsky [6]) beschreibt einen höchst einfachen Apparat, der bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung die Eudiometerröhre ersetzt und die Anwendung von Quecksilber überflüssig macht. Den gleichen Zweck hat ein Apparat, welcher von A. Dupré [7]) beschrieben wurde.

In zwei Abhandlungen beschreibt G. Brügelmann [8]) eine neue, die gleichzeitige, quantitative Ermittlung des Chlors gestattende Methode zur Bestimmung von Phosphor und Schwefel in organischen Substanzen und eine Methode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas. Nach derselben werden die zu analysirenden Substanzen (entweder für sich oder mit Aetzkalk gemengt) im Sauerstoff verbrannt und die Verbrennungsproducte mit Sauerstoff gemengt über gekörnten Aetzkalk geleitet. Im Aetzkalk werden dann Chlor, Phosphorsäure und Schwefelsäure nach bekannten Methoden bestimmt.

Zur Nachweisung von Schwefel (als solchem, im Gegensatz zum

1) Ch. Soc. J. 1876, **2**, 251; Ch. News. **33**, 218.
2) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 178.
3) Compt. rend. **83**, 707.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 434; 1874, 126; 1875, 93.
5) Ann. Ch. **181**, 103.
6) Ann. Ch. **182**, 296.
7) Bull. soc. chim. **25**, 244.
8) Z. anal. Ch. **15**, 1; 175.

Schwefel in seinen Oxysäuren) in organischen Verbindungen erhitzt H. Vohl [1]) die zu prüfenden Stoffe mit einer Auflösung von Kalkhydrat und Bleioxyd in Glycerin, wobei eine Bildung von Schwefelblei beobachtet wird. Durch diese Reaction hat H. Vohl auch Schwefel im Taurin nachgewiesen.

Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

Allgemeines.

W. Odling [2]) macht Vorschläge zu einer rationellen **Systematik und Nomenclatur der Paraffine und ihrer Derivate.**

Umwandlung von **Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe in Alkohole.** Das Heptylen aus Pentamethyläthol [3]) wird vollständig in die charakteristischen Krystalle des Pentamethyläthols umgewandelt, wenn es mit Wasser, etwas Salpetersäure und Weingeist in eine Röhre eingeschlossen wird. In gleicher Weise löst sich das flüssige Isobutylen allmählig bei gewöhnlicher Temperatur auf, wenn es mit Wasser, dem etwa $^1/_{10}$ seines Volums Salpetersäure und ebensoviel Alkohol zugesetzt war, in eine Röhre eingeschlossen wird. Es geht hierbei in Trimethylcarbinol über. Wird Isobutylen mit seinem doppelten Volum einer Mischung aus conc. Schwefelsäure und Wasser in eine Röhre eingeschlossen, so löst es sich allmählig auf, wobei eine starke Volumverminderung der Flüssigkeit eintritt. Die erhaltene Lösung ist farblos und etwas zähflüssig und liefert nach vorhergehender Neutralisation bei der Destillation eine beträchtliche Ausbeute an Trimethylcarbinol. Wird die erwähnte schwefelsaure Lösung des Isobutylens auf 100° erhitzt, so erfährt der Kohlenwasserstoff eine ähnliche Condensation wie die schwefelsaure Lösung der Amylene schon bei gewöhnlicher Temperatur [4]). Die Lösung trübt sich und an der Oberfläche sammelt sich Diisobutylen als ölige Schicht. Die Verbindung des Isobutylens mit Wasser wird schon durch eine sehr kleine Menge von Schwefelsäure vermittelt, es geht aber die Einwirkung alsdann sehr langsam vor sich. Wasser allein wirkt auf Isobutylen nicht ein. Das isomere Pseudobutylen aus

1) Berl. Ber. **9,** 875; s. auch pag. 102.
2) Phil. Mag. [5], **1,** 205.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 128.
4) A. Wischnegradsky: Jahresb. f. r. Ch. 1875, 127.

secundärem Butylalkohol kann in gleicher Weise, wenn auch viel weniger leicht in Alkohol überführt werden. (A. Butlerow[1].)

Eine Abhandlung von Berthelot[2]) über die **gemässigte Oxydation** einiger **Kohlenwasserstoffe** enthält abgesehen von einigen thatsächlichen Angaben über die schon früher referirt wurde[3]) lediglich theorethische Speculationen auf die verwiesen werden muss.

J. W. Thomas[4]) hat das Vorhandensein von eingeschlossenem **Methan, Aethan, Propan** und **Butan** in einigen Kohlensorten constatirt. Im Uebrigen sei auf die ausführlichen Abhandlungen über »Gase in Kohlen« verwiesen.

Die im Laboratorium von V. Meyer ausgeführten Arbeiten über **Nitroverbindungen der Fettreihe**, deren bereits früher in diesen Berichten Erwähnung geschah[5]), sind im Zusammenhange und ausführlich veröffentlicht worden[6]).

Auf alkoholische Lösungen **organischer Halogenverbindungen** wirkt **Zink** in verschiedener Weise ein. Aethlendibromid wird durch granulirtes Zink bei gelindem Erwärmen stürmisch in C^2H^4 und $ZnBr^2$ zersetzt. In gleicher Weise reagirt gewöhnliches Propylendibromid und Aethylendijodid, Aethylendichlorid wird dagegen unter besagten Bedingungen nur schwer, Trimethylendibromid gar nicht angegriffen. Aus diesem Verhalten lässt sich der Schluss ziehen, dass die Abscheidung von Bromatomen nur dann leicht vor sich geht, wenn dieselben mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind.

Weingeistige Chloroformlösung wird von granulirtem Zink nur langsam, von Zinkstaub unter Entbindung von CH^4 energisch angegriffen. Die Gasentwickelung geht nur dann gut von Statten, wenn man wässrigen Alkohol zur Lösung angewandt hat, was auf eine Betheiligung des Wassers an der Reaction schliesen lässt. Unter gleichen Bedingungen wird Aethyljodid leicht zu Aethan reducirt. (A. Sabanjeff[7]).)

L. Henry[8]) stellt das Gesetz der Addition von **unterchloriger Säure an ungesättigte Verbindungen** auf, welche die Gruppe $-CH=CH^2$ enthalten. Dasselbe lautet: Das Hydroxyl lagert sich an das wasserstoffreichere, das Chlor an das wasserstoffärmere Glied der Kohlenstoffkette an. H. befindet sich in Widerspruch mit Markownikoff, welcher die entgegengesetzte Anlagerungsweise der

1) Ann. Ch. **180**, 245.
2) Ann. chim. phys. [5], **6**, 449.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 147; 162; 179; 1875, 94.
4) Ch. Soc. J. **13**, 793; 1876, **2**, 144.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 133; 134; 140; 141; 143 bis 147; ibid. 1875, 96 bis 99.
6) Ann. Ch. **180**, 111.
7) Berl. Ber. **9**, 1810.
8) Compt. rend. **82**, 1391.

Componenten der unterchlorigen Säure vertheidigt. H. spricht aus, dass das von ihm aufgestellte Gesetz mit der von Markownikoff [1]) gegebenen allgemeinen Regel der directen Addition vollkommen übereinstimme, da von den Componenten der unterchlorigen Säure das Chlor einen negativeren Charakter habe als das Hydroxyl.

Um die sich widersprechenden Angaben über die **Einwirkung von Wasser** auf die **Halogenverbindungen** der **Alkoholradicale** ins Klare zu stellen hat G. Niederist [2]) zahlreiche Versuche angestellt. Er fand, dass im Allgemeinen die Einwirkung unter Bildung von Halogenwasserstoffsäure und dem entsprechenden Alkohol verläuft. Aethyljodid, Aethylbromid, Isopropyljodid werden leicht und quantitativ genau in der angegebenen Weise zerlegt, wenn dieselben mit der 15fachen Menge Wassers in geschlossenen Röhren längere Zeit im Wasserbade erhitzt werden. Schwieriger werden die Halogenverbindungen der höheren homologen Alkoholradicale zersetzt und es ist nothwendig um die Zersetzung zu vervollständigen auf höhere Temperaturen zu erhitzen. Bei der Einwirkung von Wasser auf Aethylendibromid, welche übrigens nur schwierig vor sich geht, wurde Glycol in deutlich nachweisbarer Menge erhalten. Die von Carius beobachtete Bildung von Aldehyd fand nur in äusserst geringem Masse statt. Die Flüssigkeit besass schwachen Aldehydgeruch und es schied sich eine geringe Menge kleiner Krystalle aus, die bei 11 bis 12° schmolzen (wahrscheinlich Paraldehyd). Die Bildung von Aldehydharz konnte nicht beobachtet werden.

Einige Abhandlungen Berthelot's [3]) sind der Untersuchung des **Leuchtgases** gewidmet. In den beiden ersten beschreibt er seine Resultate und in der letzten seine Methode. W. Dittmar [4]) tritt den Behauptungen Berthelot's entgegen nnd meint, dass aus den Angeben B's. hervorgehen müsse, das Pariser Leuchtgas, welches von B. untersucht worden war, habe eine ganz exceptionelle Zusammensetzung. B. fand darin Benzol 3 bis 3,5 %, Acetylen 0,1 %, Aethylen 0,1 bis 0,2 %, Propylen und andere Kohlenwasserstoffe 0,02 %. W. D. kritisirt die Untersuchungsmethode Berthelot's und kommt zum Schlusse, dass dieselbe Fehlerquellen einschliesse. Eine von ihm unternommene Untersuchung des Leuchtgases, bei welcher er sich zur Absorption des Benzols des unvulkanisirten Gummis bediente ist noch nicht zum Abschluss gebracht [5]). Werigo [6]) hat

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 90.
2) Wien. Ber. **74**, II, 273; Ann. Ch. **186**, 388.
3) Compt. rend. **82**, 871; 927; **83**, 1255; Bull. soc. chim. **26**, 104; **27**, 155.
4) Ch. News. **34**, 145.
5) Ein Auszug der beiden ersten Abhandlungen Berthelot's findet sich Berl. Ber. **9**, 728.
6) Compt. rend. **82**, 990.

den Schwefelgehalt des Leuchtgases von Odessa bestimmt und in 100 englischen Kubikfussen 2 Gr. Schwefel gefunden.

Die Löslichkeit von **Amylalkohol, Butylalkohol** und **Essigäther** in **Wasser** nimmt mit steigender Temperatur ab. Diese Erscheinung beruht auf der Eigenschaft der genannten Flüssigkeit unbeständige Hydrate zu bilden.

Die Löslichkeit des Wassers in diesen Flüssigkeiten nimmt dagegen mit steigender Temperatur zu. Dies weist darauf hin, dass die Lösungen von Wasser in besagten Substanzen entweder keine Hydrate enthalten oder dass letztere unter den gegebenen Bedingungen beständig sind. (W. Alexejeff [1])).

Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2}.

Chloroform und $SbCl^5$ siehe p. 106.

Ad. Claus [2]) gibt an, dass er vergeblich versucht habe **Cyanoform** nach den für die Darstellung dieses Körpers angegebenen Reactionen zu gewinnen.

Nitromethan. Erwärmt man eine Mischung von Nitromethan mit alkoholischer Natronlauge, so erhält man unter heftiger Reaction zwei Schichten. Die untere braun gefärbte Schicht enthält ein Natriumsalz gelöst, welches durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol in Gestalt feiner, glänzender, nur schwach gefärbter Spiesse erhalten werden kann. Das Salz explodirt beim Erhitzen. Seine wässrige Lösung gibt mit Metallsalzen charakteristisch gefärbte Niederschläge. Die mit Schwefelsäure versetzte Lösung gibt an Aether eine gut krystallisirende, leicht zersetzbare, stickstoffhaltige Säure ab. Mit salpetersaurem Diazobenzol gibt das Natriumsalz einen gemischten Azokörper, welcher aus Alkohol in zu Drusen vereinigten Prismen krystallisirt, die einen stahlblauen Schimmer haben, bei 168° unter Gasentwickelung schmelzen und höher erhitzt verpuffen. In conc. Schwefelsäure lösen sie sich mit rother Farbe. (P. Friese.)

M. T. Lecco [3]) hat die stickstoffhaltige Säure näher untersucht. Er nennt sie Methazonsäure und gibt ihr die Formel $C^2H^4N^2O^3$.

Nitroäthan. H. Werner [4]) hält die Beweisführung V. Meyer's bezüglich der Constitution des Nitroäthans als Nitroverbindung nicht für ausreichend. Die Annahme dasselbe sei der Nitrosoäthylalkohol $CH^3_CHOH_NO$ wird widerlegt durch die Unmöglichkeit die Gruppe OH durch ein Halogenatom bei Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors zu ersetzen. Phosphorigsäurehydrat wirkt bei 100°

1) Berl. Ber. **9**, 1442.
2) Berl. Ber. **9**, 225.
3) Berl. Ber. **9**, 394; 705.
4) Jen. Zeitschr. **10**, Suppl. II. 70.

noch nicht reducirend auf Nitroäthan sondern veranlasst unter Wasseraufnahme die Zersetzung desselben in Essigsäure und Hydroxylamin. Eine gleiche Zersetzung veranlasst verdünnte Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Hienach erschien die folgende Constitution des Nitroäthans am wahrscheinlichsten: $CH^3\text{-}CO\text{-}NH^2{=}O$. Die Frage kann entschieden werden durch das Verhalten des Einwirkungsproductes von Aethylbromid auf Natriumnitroaethan. Dasselbe würde nach Meyer die Constitution $CH^3\text{-}CHNO^2\text{-}C^2H^5$ haben, nach der eben ausgesprochenen Ansicht jedoch der Formel $CH^3\text{-}CO\text{-}NHC^2H^5{=}O$ entsprechen. Bei der Einwirkung von Säuren müsste der erste Körper Butanderivate, der der zweiten Formel Essigsäure und Aethylhydroxylamin geben. Darauf bezügliche Versuche sind noch nicht zu vollem Abschluss gelangt.

Einer ausführlichen Veröffentlichung [1]) einer schon früher [2]) erwähnten Arbeit von E. ter Meer entnehmen wir folgende Thatsachen:

Bei Reduction des **Dinitroäthans** mit Natriumamalgam, wurde aus der kalt gehaltenen rothbraunen alkalischen Lösung beim Ansäuren mit Schwefelsäure ein Körper in Gestalt feiner filzartiger Nadeln erhalten. Dieselben sind leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol kann die Verbindung in schönen, gelben Nadeln erhalten werden. Sie löst sich in Alkalien mit braunrother Farbe, verpufft beim Erwärmen in der Flamme und schmilzt im Capillarrohr bei 149 bis 150° unter Zersetzung. Eine Stickstoffbestimmung ergab 39,2% N., was am besten der Formel $CH^3\text{-}CH{<}\overset{N}{\underset{N}{|}}{>}O$, einem Azoxyäthan entspricht. Mangel an Material verhinderte die genaue Feststellung der Constitution.

Monobromdinitroäthan, $CH^3\text{-}C(NO^2)^2Br$, ist ein schweres, farbloses, in Wasser wenig lösliches Oel und entsteht beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Dinitroäthankalium mit der genau berechneten Menge von titrirter wässriger Bromlösung. Es hat einen scharfen, zu Thränen reizenden Geruch, erstarrt noch nicht bei —17°. Beim Erhitzen zersetzt es sich heftig unter Bromabspaltung. Bei Einwirkung von alkoholischer sowohl, wie von wässriger Kalilösung bildet sich Dinitroäthankalium unter Sauerstoffabspaltung.

Bei Einwirkung von Methyljodid auf das Dinitroäthansilber konnte das zu erwartende Dinitropropan nicht erhalten werden, wenigstens nicht in einer zur Untersuchung genügenden Menge.

Das bei Einwirkung von Brom auf in wässriger Lösung befindliche Bernsteinsäure als Nebenproduct auftretende Oel, welches nach

1) Ann. Ch. **181,** 1. 2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 100 bis 102.

Carius die Zusammensetzung $C^2H^3Br^3$ hat erkannte Orlowski [1]) als ein Gemenge von C^2HBr^5, $C^2H^2Br^2$, $CHBr^3$ und $C^2H^2Br^4$. Aus $C^2H^3Br^3$ (Sdp. 185 bis 186°; aus $C^2H^4Br^2$ nach Tawildaroff [2]) dargestellt) entsteht bei Einwirkung von AgCN in geschmolzenen Röhren die Doppelverbindung $C^2H^3(CN)^3(AgCN)^3$, welche aus Alkohol in gelblichen Blättchen krystallisirt.

Trimethylendibromid, $CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br$, wird am vortheilhaftesten dargestellt, indem man Allylbromid bei —10 bis —15° mit trockenem BrH sättigt und alsdann das Gemisch 24 Stunden lang in zugeschmolzenen Gefässen auf 165 bis 170° erhitzt. (Julie Lermontoff [3]).) Die Darstellung des Trimethylenbromids hat auch A. Kayser beschrieben [4]).

Propylencyanür, $CH^3\text{-}CHCN\text{-}CH^2CN$, das Nitril der Brenzweinsäure wird durch Erhitzen von Propylenbromür mit überschüssigem CNK und Alkohol auf 150° erhalten. Es ist eine gelbliche, wenig bewegliche Flüssigkeit, die bei 255° bis 263° fast ohne Rückstand destillirt [5]). A. Lebedeff.

Propylnitrolsäure, $CH^3CH^2\text{-}C\begin{smallmatrix}\diagup NOH\\ \diagdown NO^2\end{smallmatrix}$, entsteht analog der Aethylnitrolsäure [6]) durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf aus primärem Nitropropan bereitetem Dibromnitropropan. Dieselbe krystallisirt in zolllangen, gelben Prismen und schmilzt unter Zersetzung bei 60°. In allen ihren Eigenschaften war sie identisch mit der früher aus Nitropropan und salpetriger Säure erhaltenen Säure [7]). (V. Meyer und M. Lecco [8]).)

β-Dinitrobutan, $\begin{smallmatrix}CH^3\text{-}CH^2\\ CH^3\end{smallmatrix}\rangle C\begin{smallmatrix}\diagup NO^2\\ \diagdown NO^2\end{smallmatrix}$, entsteht in analoger Weise, wie das β-Dinitropropan [9]) aus dem Butylpseudonitrol [10]), sowohl durch Oxydation mittelst Chromsäure, als auch durch Erwärmen im Wasserbade (wobei die durch den Zerfall eines Theiles des Butylpseudonitrols freiwerdenden Stickstoffoxyde als oxydirendes Agens wirken). Im gereinigten Zustande bildet das β-Dinitrobutan ein bewegliches Oel von angenehm ätherischem Geruch, von neutraler Reaction und geringer Löslichkeit in Wasser, in welchem es zu Boden sinkt. Auf conc. Kalilauge schwimmt es ohne verändert zu werden. Es siedet bei 199° (corr.), wobei nur ein sehr geringer Theil zersetzt wird. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure lieferte es einen

1) Berl. Ber. **9**, 1604.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 98.
3) Berl. Ber. **9**, 1441, 1603; Ann. Ch. **182**, 358.
4) Dissert. München 1875.
5) Ann. Ch. **182**, 327.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 141.
7) Ibid. 1874, 141.
8) Berl. Ber. **9**, 395.
9) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 141.
10) Ibid. 1875, 147.

acetonartigen Körper, ohne Zweifel das Aethylmethylketon, und salzsaures Hydroxylamin, welches frei von jeder Spur eines Ammonsalzes sich erwies. (V. Meyer[1].)

Isobutylchlorid. Mit Rücksicht auf die Wirkung des $MoCl^5$ bei der Chlorirung aromat. Kohlenwasserstoffe ist es bemerkenswerth, dass dasselbe die Reaction des Chlors auf Isobutylchlorid und auf Chloroform durchaus nicht begünstigt. B. Aronheim[2]) zieht daraus Schlüsse auf die Art der Wirkung des $MoCl^5$ im ersten Falle.

Das **Amyljodid** aus käuflichem Amylen (Siedep. 28°) wird durch Bleioxyd in der Kälte nur zum Theil in einen tertiären Alkohol übergeführt. Der unangegriffene Theil reagirt erst bei Siedehitze. Das käufliche Amylen scheint desshalb ein Gemenge zweier isomerer Körper zu sein. A. Wischnegradski[3]).

Methylamyl, $(C^2H^5)^2{=}CH{-}CH^3$, aus Jodamyl (aus activem Amylalkohol) und Jodmethyl, siedet bei 60° und ist optisch inactiv. (J. A. Lebel[4].)

Einsäurige Alkohole.

Die Bestimmung des **Methylalkohols** im käuflichen Methylalkohol ist Gegenstand einer Abhandlung von G. Krämer und M. Grodzki[5]).

Vom Methylalkohol wiesen W. Dittmar und D. R. Stewart[6]) nach, dass sein Siedepunkt mit zunehmendem Wassergehalte stetig steigt, dass also nicht wie beim Aethyl- und Allylalkohol (vgl. diese) eine Mischung derselben mit Wasser besteht, welche niedriger siedet als der reine Alkohol selbst.

Durch langsame Mischung stark abgekühlten $SbCl^5$ mit **Methylalkohol, Aethylalkohol, Amylalkohol** oder Aether hat Carleton Williams[7]) neue Verbindungen erhalten.

$SbCl^5 + CH^4O$, aus heissem Alkohol krystallisirt, weisse, blättrige oder tafelförmige Krystalle, Schmp. 81°; zersetzt sich bei 130° unter Bräunung und Bildung von HCl und CH^3Cl. Lässt sich in verschlossenem Gefässe aufbewahren.

$SbCl^5 + C^2H^6O$, aus heissem Alkohol krystallisirt, weisse, lange Nadeln; Schmp. 66 bis 67°; nicht destillirbar, wird durch Wasser

1) Berl. Ber. **9**, 701.
2) Berl. Ber. **9**, 1789; s. auch Jahresber. f. r. Ch. 1875, 91.
3) Berl. Ber. **9**, 1599.
4) Bull. soc. chim. **25**, 546.
5) Berl. Ber. **9**, 1928.
6) Journal of the Philosophical Society of Glasgow, 1876.
7) Ch. Soc. J. 1876, **2**, 463.

zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen unter Bräunung und Bildung von C^2H^5Cl, $SbCl^3$ und andern Producten. Wird selbst beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren nach einiger Zeit braun.

Die Amylalkoholverbindung ist am schwierigsten zu erhalten; sie bildet sternförmige Krystalle.

$SbCl^5 + (C^2H^5)^2O$, fein krystallinisches, grauweisses Pulver; sehr hygroskopisch, löslich in Aether und Alkohol; Schmp. 68 bis 69°; zersetzt sich schon bei 70°.

Bei Einwirkung von **Sulfurylchlorid** auf **Methylalkohol** entsteht unter heftiger Reaction das Chlorid der Methylschwefelsäure $CH^3_O_SO^2_Cl$. Durch Einwirkung von Aethylalkohol auf dieses Chlorid wurde der gemischte Aether $CH^3_O_SO^2_O_C^2H^5$ erhalten, welcher mit Wasser in Aethylschwefelsäure und Methylalkohol zerfiel. Derselbe ist also identisch und nicht isomer mit dem aus Aethylschwefelsäure und Methylalkohol erhaltenen gemischten Aether [1]. (P. Behrend [2].)

Schwefelsäuremethyläther, siehe pag. 120.

Aethylalkohol. Bei der sehr eingehenden Untersuchung des Siedepunktes von Aethylalkohol mit verschiedenem Wassergehalt fanden W. Dittmar und D. R. Stewart [3], dass der Siedepunkt eines Alkohols von nahe 5 % Gehalt an Wasser 77,4° ist, während absoluter Alkohol bei 77,7° siedet. Die Siedepunkte aller wässrigen Alkohole, welche weniger als 28 % Wasser enthalten, liegen in der engen Grenze zwischen 77,4° und 78,0°.

Nachweis von Aethylalkohol im Holzgeist. (Berthelot [4].)

Die Nachweisung von **Aethylalkohol** im **Holzgeist** gründen A. Riche und Ch. Bardy [5] auf die den Aldehyden im Allgemeinen zukommende Eigenschaft, die rothe Farbe des Fuchsins in Violet zu verändern. Die entstandene violette Färbung widersteht der Einwirkung schwefliger Säure, während Fuchsin dadurch leicht entfärbt wird. Die Nachweisung von Aethylalkohol, welcher in geringen Mengen reinem Methylalkohol zugesetzt ist, hat keine Schwierigkeit. Im rohen Holzgeist sind jedoch neben Aethylalkohol auch Aldehyd und andere Producte vorhanden, welche das Fuchsin violett färben. Durch Destillation bei Gegenwart von Schwefelsäure werden diese Substanzen zerstört oder zurückgehalten. R. und B. operiren in der Weise, dass sie den Holzgeist unter Zugabe von Schwefelsäure und Wasser destilliren. Das Destillat wird mit verdünnter Schwefelsäure

1) Vgl. S. 120.
2) Berl. Ber. **9**, 1336.
3) Journal of the Philosophical Society of Glasgow, 1876.
4) Ann. chim. phys. [5] **9**, 55; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 111.
5) Compt. rend. **82**, 768.

und einer Lösung von Kaliumpermanganat unter Ausschluss jeder Erwärmung versetzt. Hierauf fügt man Natriumhyposulfit und schliesslich eine sehr verdünnte Fuchsinlösung hinzu. Dieselbe färbt die Flüssigkeit violett, wenn Aethylalkohol in dem Untersuchungsobjecte zugegen war. Diese Methode eignet sich auch für Nachweisung des Aethylalkohols in wässriger Lösung, selbst bei Gegenwart von nur 1 promille des gedachten Körpers. Bezüglich der Einzelheiten der Ausführung des Verfahrens muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Wird eine Lösung von Jod in absolutem Alkohol auf metallisches Aluminium(folie) gegossen, so findet eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff statt, ebenso wenn man Aluminiumjodid in Alkohol gelöst auf Aluminium giesst. Aus dem Rückstand liess sich durch Destillation unter vermindertem Druck ein Aluminiumäthylat, $Al(OC^2H^5)^3$, isoliren. Dieses ist ein gelblichweisser, fester Körper, unter vermindertem Drucke flüchtig, wird von heissem Wasser rasch zersetzt in Alkohol und Aluminiumhydroxyd. Es schmilzt bei 115° und siedet über 360°. Amylalkohol gab mit Jod und Aluminium analoge Zersetzung. Wurde statt Jodaluminium das Brommetall angewendet, so fand die gleiche Reaction, nur weniger heftig, statt. (J. H. Gladstone und A. Tribe [1]).)

Auf eine ausführliche Abhandlung von E. J. Maumené [2]) über die Bestimmung des **Alkohols** im Wein und Spirituosen muss verwiesen werden. Dieselbe enthält u. A. eingehende Betrachtungen über die Bestimmung der Contraction, welche beim Mischen von Alkohol und Wasser eintritt.

Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Oxydation ätherischer Oele [3]) durch den Sauerstoff der Luft fand Ch. T. Kingzett [4]), dass **Aethyläther** gleichfalls oxydirt wird und dass hierbei neben H^2O^2 augenscheinlich Essigäther auftritt.

Aether reagirt nach J. H. Gladstone und A. Tribe [5]) sehr stark auf eine Mischung von Aluminium und Jod. Es entsteht Jodäthyl und wie die beiden Autoren aus dem Verhalten des andern Zersetzungsproduktes schliessen, Jodaluminiumäthylat. Es ist Ihnen indess nicht gelungen, diese letztere Verbindung rein zu erhalten und zu analysiren, doch haben Sie constatirt, dass die hierfür gehaltene Substanz sich beim Erhitzen für sich, oder beim Zusammenkommen mit Alkohol unter Bildung von Jodäthyl zersetzt. Auf Amyläther wirken Al und Jod etwas langsamer ein; es entsteht Jod-

1) Ch. Soc. J. 1876. **1,** 158.
2) Ann. chim. phys. [5], **9,** 499.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 440; 1875, 400 und 1876 (bei Terpene).
4) Ch. News. **34,** 135.
5) Ch. Soc. J. 1876, **2,** 357.

amyl. Auch Amylacetat und Essigäther werden von Al. und Jod angegriffen. Es bilden sich Jodamyl oder Jodäthyl und essigsaures Aluminium.

Verbindungen von **Aether mit wasserfreien Metallchloriden** hat P. Bedson [1]) dargestellt.

Aether und Vanadinoxychlorid geben eine Verbindung der Formel $VdOCl^3 + C^4H^{10}O$. Dieser Körper wird erhalten, wenn man gleiche Theile der Ingredientien in zugeschmolzenen Glasröhren auf 60 bis 70° erwärmt. Wird das Einwirkungsproduct unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade abdestillirt, so geht neben Aether ein braunes Oel über, welches bei genügender Abkühlung krystallinisch erstarrt. Man kann die Verbindung in prachtvollen, langen oder sternförmigen Krystallen erhalten, welche im durchfallenden Lichte rothbraun erscheinen und einen grünen Metallglanz besitzen und schon unterhalb 20° schmelzen. Der Körper ist sehr unbeständig und wird von Wasser langsam in Aether, Vanadinpentoxyd und Salzsäure zersetzt.

Aether und Titanchlorid wirken heftig auf einander ein. Das Gemisch von gleichen Theilen der Ingredientien wird nach dem Abdestilliren des überschüssigen Aethers vorsichtig bis 100° erhitzt. Es geht eine bernsteingelbe Flüssigkeit über, welche beim Erkalten erstarrt. Sobald die Temperatur 130° erreicht hat, wird die Destillation unterbrochen. Bei der Analyse ergab sich für verschiedene zwischen 100 und 125° übergegangene Fractionen nahezu die gleiche Zusammensetzung $TiCl^4 + C^4H^{10}O$. Der Körper stellt eine bernsteingelbe, krystallinische Masse dar, die bei 42 bis 45° schmilzt und bei 118 bis 120° siedet. Derselbe ist sehr unbeständig und zersetzt das Wasser mit Heftigkeit unter Bildung von Aether, Salzsäure und Titandioxyd. Aus dem bei 130° bleibenden Rückstande von der Destillation wurde bei stärkerem Erhitzen Friedel's Titantrichlorhydrin, $TiCl^3(OC^2H^5)$, erhalten. Die reine Verbindung schmilzt bei 76 bis 78° und siedet bei 186 bis 188°.

Die Einwirkung des **Broms auf Natriumäthylat** hat M. Barth [2]) untersucht. Das krystallinische Natriumäthylat, welches 2 Mol. Alkohol enthält, wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 180° von Alkohol befreit. Der resultirende harte Kuchen wurde zu feinem Pulver zerrieben und dies der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt, welche durch einen Bunsen'schen Aspirator aus einer Flasche mit flüssigem Brom in den Einwirkungskolben gezogen wurden. Die entstandenen flüchtigen Producte wurden in einem kalt gehaltenen

---

1) Ann. Ch. **180**, 235; Ch. Soc. J. [2] **14**, 309.
2) Berl. Ber. **9**, 1455.

Kolben aufgefangen. Es hatte etwas mehr als 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Aethylat eingewirkt. Als Producte wurden durch Reactionen und Analyse constatirt: Essigäther, Bromwasserstoffsäure, Bromal, Bromäthyl, wenig bromsaures Natrium, Bromnatrium. Durch Umsetzungsgleichungen, welche die Wirkungsweise des Broms nach drei verschiedenen Seiten in Betracht ziehen, wird die Entstehung der genannten Producte erklärt.

Darst. von **Aethylnitrat.** (G. Bertoni [1]).)

Aethylalkohol und **Sulfurylchlorid** reagiren lebhaft auf einander. Lässt man den Alkohol zu dem stark abgekühlten Sulfurylchlorid tropfen, so erhält man als Einwirkungsproduct eine schwere ölige Flüssigkeit von zu Thränen reizendem Geruch. Dieselbe ist das Chlorid der Aethylschwefelsäure $SO^2\langle{}^{OC^2H^5}_{Cl}$. Lässt man umgekehrt das Sulfurylchlorid zum Alkohol tropfen, so entsteht neben dem erwähnten Chlorid auch der neutrale Schwefelsäureäther. Bei Einwirkung von Methylalkohol auf Aethylschwefelsäurechlorid entsteht der gemischte Aether $CH^3\text{-}O\text{-}SO^2\text{-}O\text{-}C^2H^5$, der mit Wasser zusammengebracht in Aethylschwefelsäure und Methylalkohol zerfällt. (P. Behrend [2]).)

Neutrale **Schwefelsäureäther** entstehen nach Marja Mazurowska [3]) bei Einwirkung von 1 Aeq. Sulfuryloxychlorid auf 2 Aeq. eines Alkohols.

Schwefelsäureäthyläther, $SO^2\langle{}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$, stellt nach dem Trocknen des Einwirkungsproductes von Sulfuryloxychlorid auf Aethylalkohol eine gelbliche, geruchlose, neutrale Flüssigkeit von Syrupconsistenz und dem spec. Gew. 1,24 dar. Beim Erhitzen zersetzt sie sich über 100° unter Abscheidung von Kohle. Mit Alkohol ist sie in jedem Verhältniss mischbar, von Benzol, Aether und Chloroform wird sie nur wenig aufgenommen. Beim Stehen an der Luft zieht sie Wasserdämpfe an, in Wasser löst sie sich unter Zersetzung. Aus der sauren wässrigen Lösung wird nach der Neutralisation mit Bariumcarbonat das Bariumsalz der Formel $(SO^4C^2H^5)^2Ba$ in durchsichtigen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen erhalten. Das aus dem Bariumsalz dargestellte Kaliumsalz $(SO^4C^2H^5)K$, krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Schwefelsäuremethyläther aus Sulfuryloxychlorid und Methylalkohol dargestellt, gleicht in allen Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindung. Das aus der mit Wasser zersetzten Lö-

---

1) Gaz. ch. it. **6**, 406; Berl. Ber. **9**, 1692.
2) Berl. Ber. **9**, 1334.
3) J. pr. Ch. **13**, 158.

sung gewonnene Bariumsalz, $(SO^4CH^3)^2Ba$, krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen, das Kaliumsalz, $(SO^4CH^3)K$, in fettig anzufühlenden Blättchen.

Schwefelsäurepropyläther von ganz mit den früher besprochenen Aethern übereinstimmenden Eigenschaften liefert nach der Zersetzung mit Wasser das Bariumsalz, $(SO^4C^3H^7)^2Ba$, glänzende quadratische Täfelchen, und das Kaliumsalz, $(SO^4C^3H^7)K$, weisse fettglänzende Blättchen.

Schwefelsäurebutyläther aus Isobutylalkohol und Sulfuryloxychlorid dargestellt lieferte weniger gut krystallisirende Salze als die vorher beschriebenen Aether. Das Bariumsalz $(SO^4C^4H^9)^2Ba$ stellt undeutliche, gelbe Krystalle dar, das Kaliumsalz, $(SO^4C^4H^9)K$ hellgelbe, fettglänzende Blättchen.

Schwefelsäureamyläther stellt eine violette Flüssigkeit von sonst den besprochenen Aethern gleichenden Eigenschaften dar. Das Bariumsalz, $(SO^4C^5H^{11})^2Ba$, krystallisirt in weissen, fettglänzen- Blättchen, das Kaliumsalz, $(SO^4C^5H^{11})K$, in weissen blättrigen Krystallen.

Die ganze Reihe der auf diese Weise dargestellten Aether war bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ohne Zersetzung destillirbar. Auch bei der Destillation unter bedeutend herabgemindertem Druck (600 Mm. Quecksilberhöhe) bestand das Destillat des Schwefelsäureäthyläthers grösstentheils aus Alkohol, zugleich war der Geruch der schwefligen Säure bemerkbar. Nur wenige Tropfen einer öligen Flüssigkeit waren bei 110 bis 125° übergegangen. Dieselbe erwies sich identisch mit dem von Wetherill [1]) durch Einleiten von Dämpfen rauchender Schwefelsäure in abgekühlten absoluten Alkohol und Aether erhaltenen Schwefelsäureäther. Die a. a. O. angegebenen Eigenschaften dieser Verbindung differiren sehr wesentlich von denen des oben erwähnten Schwefelsäureäthers. Insbesondere ist dieselbe destillirbar und wird von Wasser erst nach längerem Kochen zersetzt. Die Isomerie der beiden in Frage stehenden Verbindungen kann durch die Annahme erklärt werden, dass die eine dem eigentlichen Schwefelsäureäther, die andere dem Oxyäthansulfosäureäther

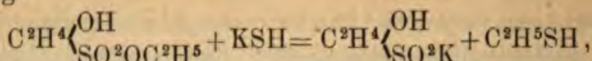
$C^2H^4\langle^{OH}_{SO^2OC^2H^5}$ entspricht. Die Frage kann entschieden werden durch das Verhalten der isomeren Verbindungen gegenüber Kaliumsulfhydrat.

Der wirkliche Schwefelsäureäther würde als Reactionsproduct Kaliumsulfat und Mercaptan ergeben. Die gleichen Producte würden das aus dem Aether dargestellte oben beschriebene Kaliumsalz geben.

---

1 Ann. Ch. Ph. 66, 117.

Der Oxyäthansulfosäureäther würde dagegen mit KHS, neben Mercaptan das Kaliumsalz der Oxyäthansulfosäure liefern, gemäss der Gleichung:



$$C^2H^4\left\langle{OH \atop SO^2OC^2H^5}\right. + KSH = C^2H^4\left\langle{OH \atop SO^2K}\right. + C^2H^5SH,$$

während das oxyäthansulfosaure Kalium die zur Bildung von Mercaptan erforderliche Aethylgruppe nicht besitzt. In der That ergab sowohl der oben beschriebene Schwefelsäureäthyläther als auch das daraus erhaltene Kaliumsalz bei der Behandlung mit KSH Mercaptan (als Bleiverbindung $(C^2H^5S)^2Pb$ nachgewiesen). Wetherill's Verbindung gab zwar ebenfalls bei gleicher Behandlung Mercaptan, die aus denselben durch Kochen mit Wasser und Sättigen mit Carbonaten entstehenden Salze hingegen auch nicht einmal einen schwachen Mercaptangeruch. Hieraus ergibt sich, dass die oben beschriebenen Körper die wahren neutralen Aether der Schwefelsäure sind. Bezüglich theoretischer Speculationen, wodurch die oben erwähnte Umwandlung des neutralen Schwefelsäuräthers in den Oxyäthansulfosäureäther bei der Destillation erklärt werden soll, muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Boräthyl, $B(C^2H^5)^3$, entsteht bei Einwirkung von BCl^3 auf Zinkäthyl. Werden gleiche Molecüle Borsäureäther und Zinkäthyl ca. 4 bis 5 St. mit einander auf über 100° erhitzt und die Mischung dann destillirt, so wird eine bei 112° siedende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten, die eine Verbindung von der Formel: $B(C^2H^5)(OC^2H^5)^2 + B(OC^2H^5)^3$, darstellt; sie besitzt einen schwach ätherischen Geruch und süsslichen Geschmack und bei 114 und 120° die Dampfdichte 69 (H = 1), welche der Annahme entspricht, dass die Verbindung sich beim Uebergang in den gasförmigen Zustand in ihre beiden Componenten spaltet. Dieselbe lässt sich betrachten als: $\left.{C^2H^5 \atop (C^2H^5O)^2}\right\rangle B = B \equiv (OC^2H^5)^3$. Mit Wasser in Berührung zersetzt sie sich sofort in Borsäure, Alkohol und Aethylborsäure, $C^2H^5B(OH)^2$. Wird 1 Mol. Borsäureäther mit 2 Mol. Zinkäthyl längere Zeit gekocht so entsteht neben Aethylzinkäthylat, $C^2H^5ZnOC^2H^5$, Diäthylborsäureäther, $(C^2H^5)^2BOC^2H^5$, eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche und neutrale Flüssigkeit von ätherischem Geruch und scharfem Geschmack; Sdp. 102°; Dampfdichte bei 135,5° = 56,5, Selbstentzündlich an der Luft nimmt sie bei langsamer Berührung mit Sauerstoff ein Atom O auf und geht über in Aethylborsäureäther, $C^2H^5B(OC^2H^5)^2$. Mit Wasser zersetzt sie sich sehr leicht in Alkohol und Diäthylborsäure, $(C^2H^5)^2BOH$, welche eine selbstentzündliche, nicht unzersetzt destillirende Flüssigkeit von ätherischem Geruch und scharfem Geschmack darstellt. Leitet man einen Strom

trockener Luft durch diese so absorbirt sie Sauerstoff und geht in den sauren Aethylborsäureäther, $C^2H^5\text{—}B\left\langle{OH \atop OC^2H^5}\right.$, über eine bei 8° schmelzende kryssallinische Substanz, die geschmolzen eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr scharfem Geschmack und an Borsäureäther erinnernden Geruch bildet. Sie reagirt nicht auf Lackmuspapier und wird von Wasser leicht in Alkohol und Aethylborsäure zersetzt (E. Frankland [1])).

Mercaptan. Die Verbindung von Mercaptan mit Wasser, welche H. Müller [2]) beschrieb, ist zusammengesetzt nach der Formel: $C^2H^5SH+18H^2O$. — Natriummercaptid, C^2H^5SNa, entsteht sowohl aus Natrium, Mercaptan und Aether, als auch aus Natriumätylat und Mercaptan. Beim längeren Erhitzen desselben in trockner, kohlensäurefreier Luft soll sich $C^2H^5SO^3Na$ bilden. — Phosphormercaptid, $(C^2H^5S)^3P$, aus Mercaptan und PCl^3, farbloses, schweres Oel, von sehr unangenehmem Geruch; zersetzt sich beim Erhitzen in P und $(C^2H^5)^2S^2$. — Arsenmercaptid. Aus Mercaptan und $AsCl^3$ entsteht $(C^2H^5S)^2AsCl$, ein schweres, durch H^2O zersetzbares, bei 150° siedendes Oel. Aus Natriummercaptid und $AsCl^3$ in Aether gelöst konnte $(C^2H^5S)^3As$ erhalten werden als ein schweres, farbloses, sehr unangenehm riechendes Oel, das sich an dem Licht rasch unter Bildung von As^2O^3 oxydirt. — Antimonmercaptid. $SbCl^3+C^2H^5SH$ vereinigen sich direct mit einander zu einer Flüssigkeit, die bei 40° zähe wird und bei 140° sich zersetzt unter Bildung von Mercaptan, HCl und met. Sb. — Wismuthmercaptid, $(C^2H^5S)^3Bi$. Bringt man Mercaptan zu einer Lösung von Wismuthnitrat so entstehen gelbe, feine, biegsame Nadeln, leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, sehr leicht löslich in Säuren; aus dieser Lösung durch Alkalien fällbar; gibt bei 100° met. Bi und Schwefelwismuth. — Zinnmercaptid. Essigsaures Zinnoxydul gibt mit Mercaptan einen sehr leicht oxydirbaren gelben, käsigen Niederschlag. Aus $SnCl^4$ und Mercaptan bei Gegenwart von CS^2 entsteht leicht das Zinnmercaptid $(C^2H^5S)^4Sn$, ein dickes, bei 200° im Vacuum siedendes, bei —40° nicht erstarrendes Oel. — Aus Quecksilbermercaptid bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure eine weisse, voluminöse, amorphe, in Wasser unlösliche, in warmer Salzsäure und in rauchender Salpetersäure leicht lösliche, unschmelzbare Masse der Verbindung $(C^2H^5SO^3Hg)^2O$. — Cadmiummercaptid, $(C^2H^5S)^2Cd$, aus Mercaptan und essigs. Cadmium, ist ein weisser amorpher Niederschlag. Aehnlich ist Zinkmercaptid.

Diäthyltetrasulfid, $(C^2H^5)^2S^4$, entsteht aus S^2Cl^2 und

1) R. Soc. Proc. **25**, 165. 2) Arch. Pharm. [2] **150**, 147.

Mercaptan, welche heftig auf einander reagiren; es bildet ein gelbes, schweres Oel von unangenehmen Geruch, nicht unzersetzt destillirbar, sondern zersetzbar in Schwefeläthyl und S; löslich in CS^2 und in Aether, wenig in Alkohol. Erhitzt man es mit S in zugeschmolzenen Röhren auf 150° so entsteht. Diäthylpentasulfid, $(C^2H^5)^2S^5$, eine zähe Masse (P. Claesson [1])).

Organische Sulfinverbindungen. Die Frage ob in den organischen Sulfinverbindungen die vier Affinitäten des Schwefels unter sich gleich seien, hat F. Krüger [2]) durch das Studium zweier Reihen von Sulfinverbindungen zu entscheiden gesucht. Als Ausgangsmaterial wurde einmal das Diäthylsulfid, das andere Mal das Aethylmethylsulfid gewählt.

I. Diäthylmethylsulfinverbindungen. Das Diäthylsulfid wurde durch Einwirkung von Aethylchlorid (nach der Methode von Groves [3]) dargestellt) auf alkoholische Schwefelkaliumlösung gewonnen. Das Diäthylsulfid vom Siedep. 91° wurde mit Methyljodid im molecularen Verhältniss unter Zusatz von etwa 1/4 Volumen Wasser gemischt und am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt bis eine homogene Flüssigkeit entstanden war. Weder die Jodverbindung, noch das auf bekanntem Wege erhaltene Chlorid und Oxydhydrat konnten im krystallisirten Zustande erhalten werden.

Folgende wohl charakterisirte Doppelsalze wurden dargestellt:

Diäthylmethylsulfin-Platinchlorid, $(S{}^{(C^2H^5)^2}_{CH^3}Cl)^2\cdot PtCl^4$ fällt als hellrothes krystallinisches Pulver beim Vermischen concentrirter Lösungen des Sulfinchlorids mit überschüssigem Platinchlorid. Aus heisser wässriger Lösung krystallisirt es in regulären Formen $\left(\infty O\infty,\ O \text{ auch } \frac{O}{2}\right)$. Beim Trocknen über Chlorcalcium zerfällt es zu einem gelben Pulver, das bei 214° unter Zersetzung schmilzt.

Diäthylmethylsulfin-Goldchlorid, $S{}^{(C^2H^5)^2}_{CH^3}Cl\cdot AuCl^3$, krystallisirt beim Abdampfen der wässrigen Lösung von Goldchlorid und Diäthylmethylsulfinchlorid in langen hellgelben Nadeln, welche sehr spitze Pyramiden zu sein scheinen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser und schmilzt bei 192° unter Zersetzung.

Diäthylmethylsulfin-Quecksilberchlorid, $S{}^{(C^2H^5)^2}_{CH^3}Cl\cdot 6HgCl^2$. Wird Diäthylmethylsulfinchlorid mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid vermischt so entsteht ein weisser, krystallinischer

1) Bull. soc. chim. **25**, 183.
2) J. pr. Ch. **14**, 193.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 134.

Niederschlag, der aus heissem Wasser in Gestalt von anscheinend hexagonalen Krystallen sich ausscheidet.

Diäthylmethylsulfincyanid-Quecksilberjodid, $S\genfrac{}{}{0pt}{}{(C^2H^5)^2}{CH^3}CN \cdot HgJ^2$. Wird eine Lösung von Cyanquecksilber zu dem unreinen Diäthylmethylsulfinjodid gesetzt, so bilden sich unter Entweichen von Cyanwasserstoffsäure tetragonale Krystalle eines gelben Körpers. Derselbe ist unlöslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Spurweise löst er sich in Wasser kann jedoch daraus nicht wieder krystallisirt erhalten werden. Er schmilzt bei 115° zu einem gelben ölartigen Liquidum, wobei der Geruch nach Carbylamin auftritt.

Das Diäthylmethylsulfinjodid im reinen Zustande zu erhalten gelang nicht.

Beim Erhitzen von Diäthylsulfid und Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 120° bildeten sich Trimethyl- und Triäthylsulfinjodid neben Aethyljodid wie früher schon Cahours und Schöller beobachtet haben.

II. Aethylmethyläthylsulfinverbindungen. Das zur Darstellung dieser Verbindungen erforderliche Aethylmethylsulfid entsteht, wenn man Methyljodid zu überschüssigem Natriummercaptid tropfen lässt und die Mischung zuletzt am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Der Siedepunkt des Reactionsproductes liegt bei 65 bis 66° (nach Carius [1]) bei 58,8 bis 59,5° corr.)

Durch Zusammenbringen des Aethylmethylsulfids mit Aethyljodid unter Zusatz von Wasser entsteht das Aethylmethyläthylsulfinjodid $S(C^2H^5)(CH^3)(C^2H^5)J$, welches im Vacuum in langen zerfliesslichen Nadeln krystallisirt. Das Chlorid krystallisirt nicht. Das schwefelsaure und salpetersaure Aethylmethyläthylsulfin, bereitet durch Neutralisiren des Oxydhydrates mit den betreffenden Säuren sind ebenso zerfliesslich wie die analogen Diäthylmethylsulfinverbindungen.

Aethylmethyläthylsulfin-Platinchlorid $[S(C^2H^5)(CH^3)(C^2H^5)Cl]^2 \cdot PtCl^4$, krystallisirt aus wässriger Lösung in langen, anscheinend monoklinen Prismen, welche beim Trocknen zu einem rosarothen Pulver zerfallen und bei 186° unter Zersetzung schmelzen. Wird dieses Salz längere Zeit unter Ersatz des verdampfenden Wassers erwärmt, so krystallisirt es schliesslich in regulären Formen und schmilzt alsdann bei 214°, es ist unter Umlagerung der Radicale in das isomere Diäthylmethylsulfinsalz übergegangen.

Aethylmethyläthylsulfin-Goldchlorid, $S(C^2H^5)(CH^3)(C^2H^5)Cl \cdot AuCl^3$,

---

1) Ann. Ch. Ph. **119**, 315.

ist ein leicht lösliches, schwefelgelbes, mikrokrystallinisches Pulver, welches unter Zersetzung bei 178° schmilzt.

Aethylmethyläthylsulfin-Quecksilberchlorid, $S(C^2H^5)(CH^3)(C^2H^5)Cl \cdot 2HgCl^2$, krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Krystallen, welche wegen Vorwalten des Pinakoids ein tafelartiges Aussehen gewinnen. Das Pinakoid ist parallel in den Säulenflächen gestreift. Das Salz schmilzt im trockenen Zustande bei 112°, unter Wasser schmilzt es schon unter 100° und krystallisirt alsdann nicht wieder.

Aethylmethyläthylsulfincyanid-Quecksilberjodid, $S(C^2H^5)(CH^3)(C^2H^5)CN \cdot HgJ^2$, bildet sich in derselben Weise wie die entsprechende Verbindung der ersten Reihe als bernsteingelber, aus monoklinen Säulen bestehender Niederschlag, der in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist und bei 98° schmilzt.

Nach einer vergleichenden Gegenüberstellung der Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen beider Reihen, wobei noch erwähnt wird, dass die aus Diäthylmethylsulfin erhaltenen Doppelsalze durchweg lichter gefärbt sind als die entsprechenden Aethylmethyläthylsulfinverbindungen, kommt F. K. zu dem Schlusse, dass die vier Affinitäten des Schwefels in den Sulfinverbindungen unter sich nicht gleich sind. Der vollständig veränderte chemische Charakter der Sulfinverbindungen, sowie die Leichtigkeit mit der sie weitere Doppelverbindungen mit anderen Salzen eingehen, lässt die Annahme, dass dieselben sogenannte Molecularverbindungen seien, nicht zulässig erscheinen.

Diäthylmonoseleniet, $Se(C^2H^5)^2$, wird rein und frei von Diseleniet erhalten wenn fünffach Selenphosphor mit aequivalenten Mengen von äthylschwefelsaurem Kalium, Kalihydrat und nicht zu viel Wasser der Destillation unterworfen wird. Das Destillat wird dann von Neuem mit der halben Menge Kaliumäthylsulfat, Kalihydrat und Wasser unter Zusatz von etwas Phosphor digerirt. Die Verbindung stellt eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von lauchartigem, nicht unangenehmem Geruch dar. Siedep. 108°.

Triäthylselenjodid, $Se(C^2H^5)^3J$. Diäthylmonoseleniet und Aethyljodid wirken erst nach längerer Zeit auf einander. Nach 10 Tagen ist die Mischung zu einem Krystallgewirr erstarrt. Gereinigt stellt die Verbindung weisse Krystallmassen von schwachem Lauchgeruch dar, welche luftbeständig und in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Bei einer Temperatur zwischen 80 und 120° dissociirt sich die Verbindung ohne vorher zu schmelzen. Die im Destillat enthaltenen Componenten vereinigen sich nach einigen Stunden wieder zu der festen Verbindung.

Triäthylselenhydroxyd, $Se(C^2H^5)^3OH$, entsteht aus der vorigen Verbindung durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd. Die stark basische Verbindung konnte unter dem Exsiccator nicht zur Trockne gebracht werden. Aus der Luft absorbirt die syrupdick gewordene Lösung Wasser und Kohlensäure. Von den Salzen der Basen ist nur das Weinsäuresalz luftbeständig. Es krystallisirt in kleinen, blassrothen Nadeln von lauchartigem Geruch und scharf bitterem Geschmack. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des sauren Salzes von der Formel $C^4H^5O^6Se(C^2H^5)^3 + H^2O$.

Triäthylselenchlorid-Platinchlorid, $[Se(C^2H^5)^3Cl]^2PtCl^4$. Platinchlorid veranlasst in der Lösung des Chlorwasserstoffsalzes der Selenbase sogleich einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Wasser in prachtvoll rothen Krystallen (spitze Rhombëder mit gerader Endfläche) sich ausscheidet. (L. von Pieverling [1])).

Triäthyltellurjodid, $Te(C^2H^5)^3J$, entsteht durch Vereinigung von Telluräthyl mit Aethyljodid. Das Telluräthyl nach der Methode von Wöhler und Mallet durch Einwirkung von Kaliumäthylsulfat auf Tellurkalium dargestellt, ist eine rothe, durchsichtige, schwere Flüssigkeit, die bereits unter 100° destillirt. Telluräthyl und Aethyljodid wirken beim Zusammenbringen kaum merklich auf einander ein. Wird die Mischung, welche thunlichst einen kleinen Ueberschuss von Aethyljodid enthält, am Rückflusskühler einige Zeit lang auf 50° erhitzt, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einem Kuchen von verfilzten gelben Nadeln. Aus wässriger Lösung krystallisirt das Tellurtriäthyljodid beim Verdampfen in grossen, hellgelben, schiefen rhombischen Tafeln und Säulen, welche dem monoklinischen System angehören. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und kaltem Wasser, in kochendem erleidet er partielle Zersetzung, in Aether ist er unlöslich. Von Schwefelsäure wird er rasch zersetzt unter Entwickelung von geringen Mengen von Tellurwasserstoff. Er schmilzt bei 92° und erstarrt wieder bei 86°. Durch Digestion der wässrigen Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd entsteht eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche das zu erwartende Tellurtriäthylhydroxyd, $Te(C^2H^5)^3OH$, enthält. Dasselbe kann nicht krystallisirt erhalten werden. Die Lösung zieht Kohlensäure aus der Luft an, welche bei Zugabe von Salzsäure unter Aufbrausen entweicht. Beim Vermischen der Triäthyltellurchlorid haltenden Lösung mit Platinchlorid entsteht sofort ein orangerother, krystallinischer Niederschlag von Tellurtriäthylplatinchlorid, $[Te(C^2H^5)^3Cl]^2PtCl^4$, welcher in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser

---

1) Berl. Ber. 9, 1469.

schwer löslich ist. In dem Doppelsalze konnte wegen Schwierigkeit der Trennung von Tellur und Chlor nur der Platingehalt bestimmt werden. (F. Becker [1])).

Zinnäthyl. Bei der Reduction von Zinndiäthyldibromid (oder -chlorid) mit Zink, wobei Zinndiäthyl entsteht, haben W. R. Hodgkinson und G. C. Matthews [2]) ein secundäres Oxydationsproduct von der Formel $C^5H^{15}SnO^2$ (?) [3]) erhalten. Dasselbe stellt eine gelblichgrüne, amorphe Masse dar, verbindet sich mit Säuren, schmilzt bei 100° und ist theilweise flüchtig.

Propylalkohol liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure als Hauptproducte Essigsäurepropyläther, CO^2 und Oxalsäure. (Klimenko [4])).

Isomere Propylverbindungen. Victor Meyer und Fr. Forster [5]) haben durch eine eingehende Untersuchung den Beweis geliefert, dass der bei Darstellung des Nitropropans als Nebenproduct entstehende Salpetrigsäureäther nicht identisch ist mit demjenigen, welcher neben Isonitropropan aus Isopropyljodid und $AgNO^2$ sich bildet. Aus Jodpropyl bildet sich der Salpetrigsäureäther des normalen Propylalkohols und aus Isopropylalkohol derjenige des Isopropylalkohols. Durch diese Beobachtung wird die von Tscherniak [6]) gegebene Erklärung des Auftretens von Nitrokohlenwasserstoffen neben Salpetrigsäureäther bei Einwirkung von $AgNO^2$ auf Alkyljodide hinfällig, da diese Erklärung die intermediäre Entstehung von Alkylenen supponirt, welche Alkylene sich mit freien HNO^2 zu Aethern vereinigen sollen, in welchem Falle aus Isopropyl- und norm. Propyljodid derselbe Aether entstehen sollte. Eine »Isomerisirung« des Radicals Propyl findet nachgewiesenermassen nicht statt. Anders ist dies bei Einwirkung salpetriger Säure auf die Amine der beiden Propyle. Nach den sorgfältigen Untersuchungen von V. M. und Fr. F. [7]) tritt, entgegen den Behauptungen von Lienemann und Siersch [8]), bei Zersetzung von salpetrigsaurem Propylamin nicht nur Isopropylalkohol sondern auch normaler Propylalkohol, sowie Propylengas auf, während aus salpetrigsaurem Isopropylamin nur Isopropylalkohol neben wenig Propylen sich bildet. Das Verhältniss des primären zum secundären Propylalkohol im Zersetzungsproduct ist ca. 42,2 : 57,8; ferner war das Verhältniss von Propylen zum Alkoholgemisch nach einer approximativen Bestimmung des Propylens etwa 1,2 : 4. V. M. und Fr. F. erklären nun in un-

1) Ann. Ch. **180,** 257.
2) Ch. News. **34,** 203.
3) Die Formel ist im Original unverständlich angegeben.
4) Berl. Ber. **9,** 1604.
5) Berl. Ber. **9,** 529.
6) Ann. Ch. **180,** 157.
7) Berl. Ber. **9,** 535.
8) Ann. Ch. Ph. **144,** 143; **150,** 370; **161,** 47.

gezwungenster Weise das Auftreten von Isopropylalkohol bei Zersetzung von norm. Propylamin aus der Entstehung des Propylens. Ein Theil von salpetrigsaurem Propylamin soll sich zersetzen in Stickstoff, Wasser und Propylen, von welch letzterem sich ca. die Hälfte sofort wieder mit Wasser zu Isopropylalkohol vereinigt. Die Entstehung des primären Propylalkohols ist eine Folge ganz normaler Zersetzung des Amins durch HNO^2.

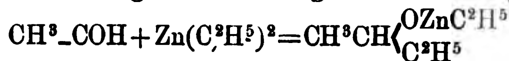
Isomere gechlorte Propylalkohole. Die Thatsachen, worauf L. Henry [1]) sein S. 111 erwähntes Gesetz gründet sind folgende. Das durch Addition von unterchloriger Säure an Propylen entstehende Propylenchlorhydrin hat die Constitutionsformel $CH^3_CHCl_CH^2(OH)$, da dasselbe bei der Oxydation mittelst Salpetersäure Chlorpropionsäure, $CH^3_CHCl_CO(OH)$, liefert. Durch Oxydation mittelst Chromsäure hatte Markownikoff [2]) Essigsäure neben Monochloraceton erhalten, was denselben zur Aufstellung der Formel $CH^3_CH(OH)_CH^2Cl$ veranlasste. Die auftretende Essigsäure ist jedoch das Product der weiteren Oxydation der zuerst gebildeten Chlorpropionsäure, wie H. direct nachgewiesen hat, während der für Monochloraceton gehaltene Körper als das Aldehyd der Chlorpropionsäure $CH^3_CHCl_COH$ anzusehen ist.

Dem durch Hydratation des Allylchlorürs mittelst Schwefelsäure und dem durch Verbindung von HCl mit Propylenoxyd entstehendem Chlorhydrin spricht H. die Formel $CH^3_CH(OH)_CH^2Cl$ zu und ertheilt ihm den Namen Allylchlorhydrin. Das letztere liefert mit Salpetersäure Monochloressigsäure, mit Chromsäure Essigsäure und bei ungenügender Menge des Oxydationsmittels Monochloraceton. Das oben erwähnte Gesetz der Anlagerung von Cl(OH) an ungesättigte Verbindungen findet auch seine Bestätigung in Bezug auf die Allylderivate der allgemeinen Formel $CH^2X_CH{=}CH^2$.

So entsteht aus dem Allylchlorür das Dichlorhydrin der Formel $CH^2Cl_CHCl_CH^2(OH)$, welches bei der Oxydation Dichlorpropionsäure und aus dem Allylbromür das Chlorobromhydrin $CH^2Br_CHCl_CH^2(OH)$, welches Chlorobrompropionsäure liefert.

Schwefelsäurepropyläther, siehe p. 121.

Methyläthylcarbinol (secundärer Butylalkohol), entsteht nach G. Wagner [3]) bei der Einwirkung von Zinkdiäthyl auf Acetaldehyd, wenn das zinkhaltige Reactionsproduct in bekannter Weise mit Wasser zersetzt wird, gemäss den folgenden Gleichungen:

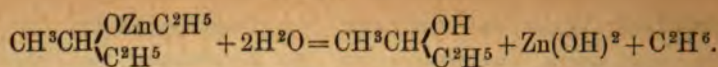


$$CH^3_COH + Zn(C^2H^5)^2 = CH^3CH\left\langle\begin{matrix}OZnC^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$$

1) Compt. rend. **82**, 1266, 1390; Bull. soc. chim. **24**, 23; **25**, 388.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 114.

3) Ann. Ch. **181**, 261.



$$CH^3CH\langle^{OZnC^2H^5}_{C^2H^5} + 2H^2O = CH^3CH\langle^{OH}_{C^2H^5} + Zn(OH)^2 + C^2H^6.$$

Das abdestillirte, sorgfältig getrocknete Product ging zwischen 96 und 99° über. Die bei 98° siedende Portion zeigt bei der Analyse die Zusammensetzung des secundären Butylalkohols. Die Ausbeute ist sehr beträchtlich. Aus 100 Gr. Zinkdiäthyl und der entsprechenden Quantität Acetaldehyd werden 41 Gr. des Alkohols erhalten, was 68 % der theoretischen Menge ausmacht. Die Natur des Alkohols wurde noch weiter festgestellt durch Darstellung des Jodürs (Siedep. 119 bis 120°), durch Darstellung des bei 80° siedenden Ketons und dessen Oxydationsproduct, welches nur aus Essigsäure bestand. Hienach ist die von Rieth und Beilstein [1]) gemachte Angabe, wonach aus Acetaldehyd bei Einwirkung von Zinkdiäthyl Acetal entstehen soll, zu berichtigen.

Die Entstehung von Acetal könnte man nur durch die Bildung eines zinkhaltigen Zwischenproductes, in welchem das Zink nicht mit Sauerstoff in Verbindung steht, erklären, wogegen alle Analogiefälle sprechen.

Butylschwefelsäurechlorid, $SO\langle^{OC^4H^9}_{Cl}$, entsteht analog dem Aethylschwefelsäurechlorid [2]) durch Einwirkung von Sulfurychlorid auf Butylalkohol. Frisch dargestellt ist es eine wasserhelle Flüssigkeit von stechendem Geruch, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, beim Erhitzen auf 80° mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt. (P. Behrend [3])).

Schwefelsäurebutyläther, siehe p. 121.

Inactiver Gährungsamylalkohol. (L. Balbiano [4])). B. zeigte, dass der inactive Gährungsamylakohol (aus dem entsprechenden 20 Mal unkrystallisirten amylschwefels. Barium dargestellt) mit dem Amylalkohol identisch ist, der aus Gährungsbutylalkohol (durch Umwandlung Butylcyanür, Valeriansäure, Valerialdehyd, Amylalkohol) dargestellt wird. — Beide Bariumsalze sind $(C^5H^{11}SO^4)^2Ba + 2H^2O$; 100 Thle. H^2O lösen bei 10° 9,7 Theile. — Der inactive Alkohol löst sich bei 13—14° in etwa 50 Thln. H^2O; die Lösung trübt sich bei 50° milchig. Bei 250° erhitzt (auch bei Gegenwart von 3% H^2O) bleibt der Alkohol inactiv (ebenso verändert der active Alkohol sein Drehungsvermögen nicht). Sp. G. 0,8238 (bei 0°). Sdp. (corr.) 131°4 — Clorid Sp. G. 0,8928. Sdp. 98°9. — Bromid Sp. G. 1,2358

1) Ann. Ch. **126**, 241
2) Vgl. S. 120.
3) Berl. Ber. **9**, 1338.
4) Gaz. ch. it. **6**, 229; 402; Ausz. Berl. Ber. **9**, 1437; 1692.

Sdp. 120°4. — Acetat Sp. G., 0,8838. Sdp. 138°6. — Valerat Sp. G. 0,8700. Sdp. 190°3.

Das Valerat war direct durch Oxydation des Alkohols dargestellt. Die daraus erhaltene inactive Valeriansäure siedet bei 174°1 (corr.). — Der linksdrehende Amylalkohol wird beim Kochen mit überschüssigem Natronhydrat inactiv, aber es wird so aus linkdrehendem oder inactivem Alkohol nie ein rechtsdrehender Alkohol erhalten. — Die Erhöhung des Siedepunkts von 133° auf 134° beruht auf der Bildung von etwas Amyläther.

Methylpropylcarbinol, $CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$, hat A. Bielohoubek [1]) durch Hydrogenisation von Methylpropylketon dargestellt. Das Ausgangsmaterial war durch trockene Destillation einer Mischung von essigsaurem und buttersaurem Calcium gewonnen und hatte den Siedepunct 101 bis 102°. Die Hydrogenisation des Ketons gelang in günstiger Weise bei Anwendung eines 2procentigen Natriumamalgams und einer verdünnten wässrigen Lösung des Ketons bei einer auf 45 bis 55° erhöhten Temperatur. Das gereinigte Methylpropylcarbinol ist eine farblose, brennend schmeckende, schwach nach Fusel riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8239 bei 0° und 0,8102 bei 20°. Es löst sich in 6 Vol. Wasser von mittlerer Temperatur. Der corrig. Siedepunkt wurde bei 118,5 bis 119,5 gefunden. Der Alkohol giebt die Jodoformreaction and liefert bei der Oxydation mit Chromsäure flüchtige Fettsäuren, deren Silbersalze sehr nahe den Silbergehalt des essigsauren und propionsauren Silbers zeigten. Dieser Alkohol dürfte identisch mit dem von Wagner und Saytzeff [2]) aus Methylpropylketon erhaltenen Carbinol, dagegen von dem Wurtz'schen [3]) Amylalkohol aus Jodallyl und Zinkäthyl verschieden sein.

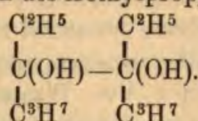
Den Angaben von Beignes Bakhoven [4]) über einen rechtsdrehenden Amylalkohol tritt J. A. Lebel [5]) entgegen. Was B. B. hierfür gehalten hat, könne eine Mischung inactiven Amylalkohols mit rechtsdrehendem Amyläther sein. Das eigenthümliche Verhalten des käuflichen Amylalkohols gegen Schwefelsäure, welches B. B. beobachtete, führe J. A. L. auf Unreinheit des Alkohols zurück. In einer zweiten Mittheilung [6]) beschrieb J. A. Lebel die Darstellung activen Amylalkohols genauer, sowie die Darstellung und Eigenschaften einiger Derivate desselben. Jodid (Drehungsverm. bei 10 Cm. = + 8°,20′ und 8°,13′; d = 1,54 bei 15°; Sdp. = 144 bis 145°), Bromid (α = 4°,24′ für 10 Cm.; d = 1,225 bei 15°; Sdp. = 117 bis 120°). Chlorid

1) Wien. Ber. **74,** II. 80; Berl. Ber. **9,** 924.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 120.
3) Compt. rend. **66,** 1179.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 97.
5) Bull. soc. chim. **25,** 199.
6) Bull. soc. chim. **25,** 545; vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1873, 97.

($\alpha = 1,^{0}6'$; d = 0,886; Sdp. 97 bis 99°). Um den activen Alkohol in inactiven zu verwandeln, ist es am besten, Natrium in demselben zu lösen und den nicht angegriffenen Alkohol abzudestilliren. Derselbe besitzt, abgesehen vom fehlenden Rotationsvermögen alle Eigenschaften des optisch activen Alkohols.

Schwefelsäureamyläther, siehe pag. 121.

Aethylpropylcarbinol. W. Oechsner [1]) fügt bei Gelegenheit einer ausführlicheren Publication seinen früheren Angaben [2]) über diesen Körper noch folgende Thatsachen hinzu: Der neue Hexylalkohol ist löslich in Aether und Aethylalkohol, kaum löslich in Wasser. Seine Dichte ist bei 0°=0,83433 und bei +20°=0,81825 (bezogen auf Wasser von 0°). Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure bildet sich leicht das Jodür $C^2H^5\text{_}CHJ\text{_}C^3H^7$. Es erscheint als eine rothgefärbte Flüssigkeit, welche bei 164 bis 166° ohne Zersetzung siedet. Das Acetat ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche bei 149° bis 151° siedet. Neben dem Aethylpropylcarbinol bildet sich bei der Hydrogenisation des Aethylpropylketones auch noch das Pinakon



Es ist hauptsächlich in der zwischen 252 bis 255° siedenden Fraction enthalten und stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit von campherartigem Geruch dar. Es erstarrt bei —20° noch nicht. Durch conc. Schwefelsäure wird das Pinakon in ein zwischen 210 und 218° siedendes Gemenge von einem Pinakolin und einem Kohlenwasserstoff verwandelt.

O. Völker [3]) hat seine Arbeit über den eben erwähnten Alkohol, über deren Resultate bereits im Jahrgang 1875 dieses Berichtes [4]) referirt worden ist, in ausführlicher Weise unter Beibringung der analytischen Belege veröffentlicht. Die Dampfdichte des Aethylpropylcarbinols wurde zu 3,511 gefunden (berechn. 3,526).

Durch aufeinander folgende Einwirkung zuerst von Zinkmethyl und sodann Zinkäthyl auf Chlorbutyryl wurde von D. Pawlow [5]) **Methyläthylpropylcarbinol** dargestellt. Es siedet bei 135 bis 138°. Das aus diesem Alkohol abgeschiedene Heptylen siedet zwischen 90 und 95°. Methyläthylisopropylcarbinol, auf analoge Weise erhalten, siedet bei 124 bis 127° und das Heptylen hieraus bei 75 bis 80°.

Octylverbindungen. Eine Reihe von neuen Octylverbindungen

1) Compt. rend. **82,** 92; Bull. soc. chim. **25,** 7.
2) Jahrester. f. r. Ch. 1875, 122.
3) Wien. Ber. **73,** II, 335.
4) S. 122.
5) Berl. Ber. **9,** 1311.

hat W. Möslinger [1]) dargestellt. Das Ausgangsmaterial war das ätherische Oel der Früchte von Heracleum sphondylium. Durch Verseifung desselben wurde der Octylalkohol erhalten, welcher nach den Untersuchungen von Zincke und Schorlemmer als der normale zu betrachten ist.

Bei der Darstellung des Jodides aus dem Alkohol, wurde aus einer bei 120 bis 130° übergehenden Fraction Octylen erhalten. Dasselbe siedete constant zwischen 122 und 123°, war geschmacklos, leichtflüssig, flüchtig von angenehmem Geruch. Das spec. Gew. war bei 17° = 0,7217. Es scheint identisch mit dem von Bouis aus normal secundärem Octylalkohol gewonnenen Octylen zu sein, und besitzt in Folge dessen die Constitution $C^6H^{13}\text{-}CH{=}CH^2$ (normale Kette).

Natriumoctylat entsteht beim Eintragen von metallischem Natrium in mit Petroleumbenzin verdünnten Octylalkohol. Die Flüssigkeit wird nach einiger Zeit in ein Magma von kleinen, verfilzten Krystallnadeln umgewandelt, welche an der Luft sehr leicht veränderlich sind.

Octyläther, $\begin{matrix}C^8H^{17}\\C^8H^{17}\end{matrix}\rangle O$, entsteht beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Natriumoctylat und Octyljodid im geschlossenen Rohr auf 100°. Wasserhelle Flüssigkeit von ölartigem Aussehen und schwachem Geruch. Siedep. 280 bis 282°, spec. Gew. 0,8050 bei 17°. Schwerlöslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und Aether.

Octyläthyläther entsteht aus Natriumoctylat und Aethyljodid. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch. In Alkohol und Aether leicht löslich. Spec. Gew. 0,794 bei 17°, Dampfdichte 78,79 (ber. 79).

Octylsulfid, $\begin{matrix}C^8H^{17}\\C^8H^{17}\end{matrix}\rangle S$. Aequivalente Mengen von Octylchlorid und alkoholischer Schwefelkaliumlösung werden am Rückflusskühler erwärmt. Die Umsetzung erfolgt leicht. Das Octylsulfid siedet erst über 310° unter Zersetzung. Es stellt nach dem Trocknen eine gelbliche, bewegliche Flüssigkeit von schwach lauchartigem Geruch dar. Spec. Gew. bei 17° 0,8419. Rauchende Salpetersäure wirkt energisch darauf ein. Es bildet sich ein in Wasser und Kalilauge unlösliches Product, welches möglicher Weise das dem Aethylsulfon entsprechende Octylsulfon ist.

Mit alkoholischer Sublimatlösung liefert das Octylsulfid deutliche

---

1) Berl. Ber. 9, 998.

Krystallnadeln der Verbindung $\begin{matrix} C^8H^{17} \\ C^8H^{17} \end{matrix}\!\!>\! S \!<\!\! \begin{matrix} HgCl \\ Cl \end{matrix}$.

Bariumoctylsulfat, $Ba(SO^4C^8H^{17})^2$, entsteht durch 24stündige Digestion gleicher Gewichtstheile Octylalkohols und reiner conc. Schwefelsäure und nachheriger Sättigung mit Bariumcarbonat. Perlmutterglänzende, grosse, luftbeständige Krystallblätter, die sich bei 100° schon zersetzen.

Kaliumoctylsulfat wird durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Kaliumsulfat gewonnen. Weisse, undeutlich krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse.

Octylphosphin, $C^8H^{17}_PH^2$, wurde nach der Methode von Hofmann dargestellt und durch Ueberführung in die jodwasserstoffsaure Verbindung gereinigt. Es siedet constant zwischen 184 und 187°. Es stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und betäubendem Geruche dar. Spec. Gew. bei 17° 0,8209, Dampfdichte 72,61 (ber. 73,0, H=2). An der Luft oxydirt es sich langsam zu einem Körper von saurer Natur. Rauchende Salpetersäure bewirkt Entzündung und Explosion. In Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform, Eisessig ist das Phosphin leicht löslich, in Wasser unlöslich. Mit HJ verbindet es zu festem Jodhydrür, während es mit Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure keine Verbindung eingeht.

Melissylalkohol und einige seiner Umsetzungsproducte hat L. von Pieverling[1]) untersucht. Das Melissin wurde durch Verseifen von Carnauba-Wachs (Copernicia cerifera) mittelst weingeistiger Kalilösung gewonnen.

Nachdem der Alkohol abdestillirt war, wurde die Seife in eine kochende Lösung von Bleiacetat eingetragen und aus dem getrockneten Gemisch der Bleisalze der Fettsäuren und der Wachsalkohole die letzteren mit absolutem Aether ausgezogen.

Aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich weisse Krystallmassen ab, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren ein Product von dem constanten Schmelzpunkt 85° geben. Die Ausbeute betrug circa 11% von der Menge des Rohmaterials. Das Melissin ist in dem Carnauba-Wachs nicht in freiem Zustande enthalten. Der Melissylalkohol, $C^{30}H^{62}O$, bildet aus ätherischer Lösung abgeschieden, kleine, leichte, blendendweise, seidenglänzende Nadeln, ist kaum löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Ligroïn und Chloroform, wird jedoch beim Erwärmen von diesen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Er schmilzt bei 85° zu einem farblosen Oele, das bei 84° zu einer wachsartigen Masse erstarrt, und ist ohne Geschmack und Geruch.

---

1) Ann. Ch. **183**, 344.

Melissyljodid, $C^{30}H^{61}J$, entsteht bei Einwirkung von Jodphosphor auf den Melissylalkohol bei höherer Temperatur. Die aus Ligroïn krystallisirte Verbindung stellt weisse, glänzende Blättchen dar, von dem Melissin ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen und dem Schmelzp. 69,5°. Bei längerer Einwirkung des Lichtes zersetzt es sich allmälig unter Braunfärbung.

Melissylchlorid, $C^{30}H^{61}Cl$, entsteht bei Einwirkung von PCl^5 auf Melissin. Dasselbe ist in den für das Melissin geltenden Lösungsmitteln etwas leichter löslich als dieses, scheidet sich jedoch beim Erkalten der heissen Lösungen als Gallerte ab. Schmilzt bei 64,5° und erstarrt bei 63,5° zu einer spröden, krystallinischen Masse.

Melissylhydrosulfid, $C^{30}H^{61}SH$, entsteht beim Kochen conc. alkoholischer Lösungen von Melissylchlorid und Einfach-Schwefelkalium. Es stellt ein geschmack- und geruchloses gelbliches Pulver dar, welches sich nur in siedendem Benzol oder Chloroform leicht löst. Es schmilzt bei 94,5° und erstarrt wieder bei 93° zu einer spröden, durchscheinenden Masse.

Melissylsulfosäure konnte aus Melissyljodid und Kaliumhydrosulfid nicht erhalten werden. Bei 140° fand totale Veränderung der Ingredientien statt.

Melissylamin. Bei Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf geschmolzenes Melissyljodid wurde schliesslich ein Körper erhalten, der den Schmelzpunkt 78° zeigte. Der Stickstoffgehalt liess schliessen, dass derselbe ein Gemisch der drei möglichen Aminbasen darstellt.

Melissinsäure, $C^{30}H^{60}O^2$, entsteht bei Erhitzung eines Gemisches von Kalikalk und Melissin bis auf 220° so lange sich noch Wasserstoff entwickelt. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Schuppen, welche bei 88,5° schmelzen. Sie wird von Aether schwierig, leicht von siedendem Alkohol zu schwach sauer reagirenden Lösungen aufgenommen.

Melissinsaure Salze. Bleisalz, $(C^{30}H^{59}O^2)Pb$, amorphes abfärbendes Pulver, welches aus seiner Lösung in kochendem Toluol in glänzenden, starken Nadeln krystallisirt. Silbersalz, $C^{30}H^{59}O^2Ag$, weisse, amorphe, lichtempfindliche Masse. Schmilzt zwischen 94 und 95° unter Schwarzfärbung. Kupfersalz, hellgrünes, abfärbendes Pulver. Kaliumsalz, weisse, glänzende Schüppchen in 20 Th. Wasser zu einer trüben Flüssigkeit löslich, welche bei Zusatz von mehr Wasser ein saures Salz abscheidet.

Ester der Melissinsäure. Melissinsäure-Aethylester, $C^{30}H^{59}O_OC^2H^5$, aus dem Silbersalz beim Erhitzen mit Aethyljodid erhalten, bildet weisse, leichte Massen von wachsartigem Ansehen, leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether. Er schmilzt bei 73°, ist geruch- und geschmacklos. Melissinsäure-Amylester,

$C^{30}H^{59}O_OC^5H^{11}$, entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung der Melissinsäure in Amylalkohol. Aus Aether krystallisirt der Amylester in weissen, glänzenden Nadeln, die bei 69° schmelzen und bei 67° zu einer paraffinähnlichen Masse erstarren.

Melissylcyanid konnte durch Erhitzung von reinem überschüssigen Cyankalium in alkoholischer Lösung mit Melissyljodid nicht als bestimmt charakterisirter Körper erhalten werden.

Aus der ätherischen Mutterlauge von der Darstellung des Melissins wurde eine kleine Quantität eines bei 80° schmelzenden Alkohols abgeschieden, der in weissen, leichten, verfilzten Nadeln krystallisirte. Die Zusammensetzung desselben kam der Formel $C^{27}H^{56}O$ sehr nahe, so dass derselbe als Cerylalkohol zu bezeichnen ist, der in geringer Menge im brasilianischen Carnauba-Wachs den Melissylalkohol begleitet.

Wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe.

Acetylendibromid, CHBr=CHBr, entsteht durch Einwirkung von Zink auf Tetrabromacetylen bei Gegenwart von Alkohol. Die Einwirkung verläuft sehr energisch, wesshalb Abkühlung nothwendig ist. Die Ausbeute beträgt 68 pCt. der theoretischen Menge. Das Dibromid ist eine ziemlich bewegliche, zwischen 106 und 109° übergehende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. Alkoholische Kalilauge wirkt auf dasselbe unter Abscheidung des selbstentzündlichen Bromacetylens ein. (A. Sabanjeff [1]).)

Propylen bildet sich in reichlicher Menge, wenn eingedicktes Glycerin, das mit soviel Zinkstaub versetzt ist, dass ein dicker Brei entsteht, der Destillation unterworfen wird. Neben Wasser und Glycerin condensirt sich in der abgekühlten Vorlage ein gelbes, zähflüssiges Oel, dessen Natur noch nicht näher bekannt ist. 100 Grm. Glycerin lieferten etwa 30 bis 45 Liter Gas, von welchem etwa die Hälfte leicht von Brom absorbirt wird. Die entstehende, gelbe, ölartige Flüssigkeit zeigte den constanten Siedepunkt von 142° und eine der Formel $C^3H^8Br^2$ (?) entsprechende Zusammensetzung. (A. Claus [2]).)

Chlorpropylen, $CH^3_CH=CHCl$, bildet sich aus dem Propylidendichlorür, $CH^3_CH^2_CHCl^2$, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung auf 100°. Das Propylidendichlorür wird durch Einwirkung von PCl^3 auf den Propylaldehyd erhalten; dasselbe siedet bei 85 bis

---

1) Berl. Ber. **9,** 1441, 1603. 2) Berl. Ber. **9,** 695.

87° und hat das spec. Gew. 1,143 bei + 10°. Das daraus enstehende Chlorpropylen siedet bei 33 bis 35° und ist isomer mit dem aus Methylchloracetol erhaltenen Chlorpropylen, $CH^3_CCl{=}CH^2$, dessen Siedepunkt bei 23 bis 25° liegt. Mit Brom verbindet sich das neue Chlorpropylen zu einem Dibromid, $CH^3_CHBr_CHClBr$, welches bei 177 bis 177,5° (corr.) siedet, während das isomere Dibromid bei 169 bis 170° (corr.) siedet. Das gewöhnliche Propylendichlorür, $CH^3_CHCl_CH^2Cl$, liefert mit alkoholischer Kalilösung ein Gemisch der erwähnten isomeren Chlorpropylene, aus welchem bei Addition von HBr zwei isomere Chlorobromüre des Propylens, $CH^3_CHBr_CH^2Cl$ (Sdp. 110°) und $CH^3_CClBr_CH^3$ (Sdp. 92°) entstehen. Beide isomere Chlorpropylene liefern mit alkoholischer Kalilösung bei 150° Allylen. Das Propylendichlorür giebt mit Kaliumacetat kein entsprechendes Diacetat, sondern wird in Chlorpropylen $CH^3_CH{=}CHCl$ umgewandelt, in dem zu gleicher Zeit Chlorkalium und Essigsäure entstehen. (Reboul [1]).)

Allyljodid bereiten J. Kanonnikoff und M. Saytzeff [2]) aus Glycerin, indem sowohl bei der Bereitung als auch beim Destilliren der Produkte ein Strom CO^2 durch die Apparate geleitet wird, um öfters vorkommenden Explosionen vorzubeugen.

Pseudobutylen, $CH^3_CH{=}CH_CH^3$, ist, wie A. Butlerow [3]) bemerkt hat, in verdünnter Schwefelsäure schwerer löslich als das isomere Isobutylen.

Das schon von Butlerow [4]) aus **Isobutylen** und HOCl dargestellte Chlorhydrin siedet nach L. Henry [5]) bei 128 bis 130°; spec. Gew. des Dampfes = 3,62. B. hatte es durch Natriumamalgam in Pseudobutylalkohol verwandelt. L. H. stellt daraus durch Oxydation mit Salpetersäure eine Chlorbuttersäure (dicke, bei ca. 190° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit) dar. Aus beiden Reactionen ergibt sich, dass das Chlorhydrin ist $(CH^3)^2{=}CCl_CH^2OH$. Butlerow verweist [6]) in Folge L. H's. Mittheilung auf seine ältere Beobachtung. Isobutylen s. auch pag. 110.

Das Verhalten verschiedener Amylene gegen Oxydationsmittel hat F. Zeidler [7]) untersucht. Das erste Amylen (A) war aus optisch inactivem Amylalkohol vermittelst Chlorzinks dargestellt (Siedep. 35°); das zweite (B) durch Erhitzung von Jodamyl [welches gleichfalls aus optisch inactivem Amylalkohol erhalten war] mit alkoholischer Natronlösung; das dritte (C) war das nach der Methode

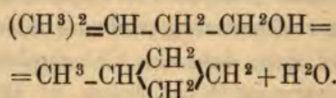
1) Compt. rend. **82,** 377; Arch. Pharm. [3], **9,** 350.
2) Berl. Ber. **9,** 1602.
3) Berl. Ber. **9,** 77.
4) Ann. Ch. Ph. **144,** 1.
5) Bull. soc. chim. **26,** 33.
6) Bull. soc. chim. **26,** 439.
7) Wien. Ber. **74,** II, 292; Ann. Ch. **186,** 245; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 127.

von Flavitzký [1]), durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Aethylamyläther dargestellte Amylen vom Siedepunkt 33° bei 741 Mm. Druck. Die Oxydation wurde vorgenommen: 1) mit Kaliumpermanganat in alkaliseher Lösung; 2) mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung; 3) mit Kaliumpermanganat in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung; 4) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure; 5) mit wässriger Lösung von Chromsäure; 6) mit Kaliumjodat und Schwefelsäure; 7) mit conc. Salpetersäure. Fand Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt, so wurde in geschlossenen Röhren erhitzt und die beim Oeffnen entweichenden Gase aufgefangen.

Es wurde immer so viel von dem Oxydationsmittel in Anwendung gebracht, dass auf 1 Molecül des Amylens 4 Atome Sauerstoff kamen.

Als Producte wurden erhalten: CO^2, CO (in einzelnen Fällen), Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und von nicht flüchtigen Säuren Oxalsäure und Bernsteinsäure. Valeriansäure und Brenzweinsäure konnten unter den Oxydationsproducten nicht aufgefunden werden.

Dem Amylen A kann die von Flavitzky [2]) aufgestellte Constitutionsformel $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\rangle C{=}C\langle\!\begin{matrix}H\\CH^3\end{matrix}$ nicht zukommen, da die Bildung von Bernsteinsäure und Buttersäure aus einem solchen Körper schwer zu erklären sein dürfte. Vielmehr dürfte obige Formel dem Amylen C zukommen, welches auch mit conc. Salpetersäure kein Nitroproduct liefert, wie dies bei A und B der Fall ist. Es liegt die Vermuthung nahe, dass bei der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol die Wasserabspaltung in der Weise stattfindet, dass eine geschlossene Kette entsteht:



$$(CH^3)^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^2OH =$$
$$= CH^3{-}CH\langle\!\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\!\rangle CH^2 + H^2O.$$

Amylen. Wird das bei 25° siedende Amylen von Flavitzky [3]) mit HJ in der Kälte und darauf mit Silber- oder Bleioxyd behandelt, so gelangt man zu dem tertiären Amylalkohol und nicht, wie Flavitzky vermuthet zu dem Methylisopropylcarbinol. In Folge dessen käme demselben die Structur $CH^2{=}C\langle\!\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}$ zu. Das käufliche, flüssige Amylen wird von Schwefelsäure nur zur Hälfte gelöst. Die dabei entstehende Amylschwefelsäure wird durch Wasser und Alkalien in Dimethyläthylcarbinol übergeführt. Der in Schwefelsäure nicht lös-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 96.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 127.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 126.

liche Theil des Amylens besteht aus Amylwasserstoff, welchem gegen 20 Proc. eines Pentylens beigemengt sind, das mit JH und $Pb(OH)^2$ Methylpropylcarbinol liefert. Dieses Pentylen ist daher entweder mit dem Aethylallyl von Wurtz oder mit dem von Saytzeff und Wagner aus dem Diäthylcarbinol dargestellten Aethylmethyläthylen, $CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}C^2H^5$, identisch. (A. Wischnegradski [1])).

Wird Amylen vom Siedepunkt 25° in der Kälte mit HJ gesättigt und das Product undestillirt mit alkoholischem Aetzkali digerirt, so erhält man stets die bei 36° siedende Modification des Amylens. Der Uebergang der ersten Modification in die andere findet folglich bei der Abspaltung von HJ statt. (F. Flavitzky [2])).

Amylen, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^5}{CH^3}\rangle C{=}CH^2$, aus dem Jodid des activen Amylalkohols und alkoh. KOH, siedet bei 31 bis 32°; d = 0,670 bei 0°; inactiv. Wird dieses Amylen mit HCl verbunden so entsteht das bei 86 bis 88° siedende Chlorid, $C^2H^5\text{-}CCl{=}(CH^3)^2$, welches mit alkoh. KOH behandelt in Trimethyläthylen, $(CH^3)^2\text{-}C{=}CH{=}CH^3$, Sdp. 36 bis 38° übergeht. (J. A. Lebel [3])).

Heptylen aus Pentamethyläthol s. pag. 110.

Diisobuylen, $(CH^3)C{=}CH\text{-}C(CH^3)^3$, nennt A. Butlerow [4]) einen bei mehrstündigem Erwärmen von Trimehtylcarbinol mit Schwefelsäure (mit 1 Theil Wasser verdünnt) auf 100° entstehenden Kohlenwasserstoff, welcher eine farblose, leicht bewegliche, schwach nach Petroleum riechende Flüssigkeit von Siedep. 102°,5 darstellt. Die HJ-verbindung liefert mit feuchtem Silberoxyd einen bei 146,5 bis 147,5° siedenden Octylalkohol von campherähnlichem Geruch, welcher hartnäckig Wasser zurückhält und bei —20° zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Mit Chromsäure und Metaphosphorsäure oxydirt liefern der Kohlenwasserstoff und der Alkohol identische Producte: CO^2, Aceton, Trimethylessigsäure, eine Säure $C^8H^{16}O^2$ und einen ketonartigen Körper $C^7H^{14}O$. Hierauf gestützt erscheint die oben angegebene Formel berechtigt.

Petrocen nennt W. Hemilian [5]) einen neuen Kohlenwasserstoff aus den höchst siedenden Fractionen des amerikanischen Petroleums. Derselbe krystallisirt aus siedendem Benzol in glänzenden gelben Blättchen, ist fast unlöslich in Weingeist und Aether, schmilzt oberhalb 300° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{32}H^{22}$. Verdünnte Salpetersäure und Chromsäure oxydiren den Körper zu einem unlöslichen

1) Berl. Ber. **9**, 1028.
2) Berl. Ber. **9**, 1600.
3) Bull. soc. chim. **25**, 546.
4) Berl. Ber. **9**, 1605; 1687.
5) Berl. Ber. **9**, 1604.

braunen Pulver, welches nicht ohne Zersetzung sublimirt. Conc. Salpetersäure liefert Nitroderivate, Brom wirkt unter Entwickelung von BrH darauf ein. In conc. Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Das Barium-, wie auch das Bleisalz der entstandenen Sulfosäure sind im Wasser vollkommen unlöslich.

Wasserstoffärmere Alkohole.

Allylalkohol. Bei der Untersuchung der Siedepunkte von Allylalkohol mit verschiedenem Wassergehalt fanden W. Dittmar und D. R. Stewart [1]), dass ein Hydrat des Allylalkohols existirt von der Formel $C^3H^5\text{-}OH + pH^2O$ (wobei p zwischen 1 und $^3/_2$ liegt) dessen Siedepunkt ungefähr bei 88° liegt, und dass wässriger Allylalkohol von verschiedenem Wassergehalt sich in Bezug auf seinen Siedepunkt verhält, wie eine Mischung von diesem Hydrat und Wasser oder Alkohol. Reiner Allylalkohol hat bei 15° das spec. Gew. 0,8580 und siedet zwischen 95,5 und 96,2°.

Ein Gemisch von **Jodallyl** mit wenig Wasser siedet constant bei 75—77°. (W. Ramsay [2]).)

Borsäureallyläther, $B(OC^3H^5)^3$, entsteht in geringer Menge beim Einleiten von Bortrichlorid in absoluten Allylalkohol. In grösserer Menge kann derselbe erhalten werden durch längeres Erhitzen auf 230° von Borsäure-Anhydrid mit Allylalkohol in zugeschmolzenen Röhren. Er bildet eine dem entsprechenden Aethyläther ähnliche, farblose Flüssigkeit von zu Thränen reizendem Geruch. Er ist mit grüner, russender Flamme brennbar und wird durch Wasser augenblicklich unter Abscheidung von Borsäure zersetzt. Der Siedepunkt liegt zwischen 168 und 170°. (C. Councler [3]).)

Allyldimethylcarbinol, $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\rangle C\text{-}OH$, entsteht bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Jodallyl und Dimethylketon. Der Alkohol (Sdp. corr. 119,5°) liefert mit 1 Mol. H^2O ein Hydrat, mit Brom ein bräunliches, flüssiges Dibromid, mit Essigsäure-Anhydrid den Essigsäureäther (Sdp. corr. 137,5°), welcher mit Brom ebenfalls ein Dibromid gibt. Bei Einwirkung von PCl^5 wird aus dem Alkohol das Chlorid erhalten, das durch alkoholische Kalilösung in einen bei ungefähr 80° siedenden mit Diallyl isomeren Kohlenwasserstoff C^6H^{10} übergeführt wird. Das Tetrabromid des letzteren krystallisirt nicht.

---

1) Journal of the Philosophical Society of Glasgow; 1876.
2) Phil. Mag. [5] **2**, 279. Anm.
3) Berl. Ber. **9**, 485.

Je nach den Versuchsbedingungen treten als Oxydationsproducte des Alkohols Essigsäure, CO^2 und Aceton oder Ameisensäure und eine Oxyvaleriansäure auf, welche mit keiner der bis jetzt bekannten Säuren derselben Zusammensetzung identisch ist. Sie liefert ein lichtbeständiges, monoklinisch krystallisirendes Silbersalz. Das Kupfersalz stellt dünne hexagonale Tafeln dar, das Bariumsalz bildet radial büschelförmig gruppirte Nadeln; das Calciumsalz erhärtet im Exsiccator zu einer gummiähnlichen Masse, in welcher Büschel aus radial gruppirten Prismen vorkommen, die bei weiterem Verweilen im Exsiccator undurchsichtig werden und in feine Nadeln zerfallen. Die erste Form entspricht einem Salz mit $12H^2O$, die zweite dem wasserfreien Salze. Das Zinksalz bildet leicht lösliche Prismen, das leicht lösliche Bleisalz krystallisirt nicht, das syrupöse Natriumsalz krystallisirt erst bei längerem Verweilen unter dem Exsicator. (A. und M. Saytzeff[1].)

Methyldiallylcarbinol, $\left.\begin{matrix}CH^3\\(C^3H^5)^2\end{matrix}\right\rangle C_OH$, bildet sich bei Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Jodallyl und Essigäther. Es siedet bei 158,4° (corr.), verbindet sich mit vier Atomen Brom und gibt mit Essigsäure-Anhydrid einen Essigäther (Sdp. 177,3° corr.). (B. Sorokin und A. Saytzeff[2].)

Das **Diallylcarbinol**[3] hat M. Saytzeff[4]) weiter untersucht. Es siedet bei 151° (corr.), besitzt einen aromatischen Geruch und verbindet sich mit Brom zu einem syrupösen Tetrabromid. Mit Essigsäure-Anhydrid wird der Essigsäureäther (Sdp. 169,5° corr.) erhalten, welcher mit Brom ein dickflüssiges Tetrabromid liefert. Letzteres setzt sich mit Silberacetat zu dem Essigsäureäther eines fünfwerthigen Alkohols um. Das Chlorid des Diallylcarbinols, von terpentinartigem Geruch, siedet bei 144° unter geringer Zersetzung. Mit alkoholischer Kalilösung liefert es einen bei 115° unter theilweiser Polymerisation siedenden Kohlenwasserstoff, C^7H^{10}, welcher mit Brom ein nicht krystallisirendes Hexabromid gibt. Durch Chromsäuremischung wird Diallylcarbinol zunächst zu Ameisensäure und Kohlensäure oxydirt.

Mehrsäurige Alkohole.

Die Einwirkung von **Wasser** auf **mehratomige Alkohole** hat Milan Nevolé[5]) studirt. Butylenglycol, welches aus Isobutyl-

1) Berl. Ber. **9**, 33 u. 1601.
2) Berl. Ber. **9**, 34; 277 u. 1601.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 134.
4) Berl. Ber. **9**, 1600.
5) Compt. rend. **83**, 228.

bromid erhalten war [1]), wurde durch längeres Erhizten mit dem 3- bis 4-fachen Gewicht Wassers in geschlossenen Röhren auf 180 bis 200° theilweise in Isobutylaldehyd übergeführt. Der letztere wurde durch die Umwandlung in Isobuttersäure mittelst Silberoxyds erkannt. Aethylenglycol musste zum Zwecke der Umwandlung in Aldehyd mit Wasser auf höhere Temperatur (220 bis 230°) erhitzt werden. Diese interessante Reaction liefert die Erklärung zu der schon früher von Carius und Linnemann gemachten Beobachtung der Umwandlung von Bromiden der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Aldehyde beim Erhitzen mit Wasser. Es ist anzunehmen, dass als Zwischenproduct bei dieser Umwandlung ein Glycol, nicht das Bromsubstitutionsproduct eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs entsteht.

Bei Einwirkung von Wasser auf Glycerin bei einer Temperatur von 250 bis 300° bildet sich zwar kein Acroleïn, aber bei der Destillation des Reactionsproductes geht mit den ersten Tropfen ein eigenthümlich riechender Körper über, der ammoniakalische Silberlösung reducirt.

Glycol. Bezüglich einer zwischen E. Börnstein und E. Demole bestandenen Controverse betreffs der von Letzterem angegebenen Vorschrift [2]) zur Darstellung des Aethylenglycols sei auf die betreffenden Auseinandersetzungen verwiesen [3]).

Die von Demole sowohl als von Hüfner und Zeller [4]) angegebene Methode der Darstellung von Glycol hat O. Lietzenmayer [5]) praktisch geprüft. Bei Befolgung der von Demole gegebenen Vorschrift gelang es O. L. nicht Glycol zu erhalten, während das Verfahren von Hüfner und Zeller befriedigende Ausbeute ergab. In einer späteren Notiz [6]) gibt jedoch O. L. an, dass er bei Berücksichtigung der inzwischen gemachten genaueren Angaben von Demole Glycol in der angegebenen Menge erhalten habe.

Glycol aus Aethylendibromid s. pag. 112.

Aethylenoxyd, welches in einem geschlossenen Kolben befindlich gewesen, hatte sich nach Verlauf von zwei Jahren in eine feste, weisse, krystallinische Masse verwandelt. Der Körper schmolz bei 56°, reagirte neutral und war beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung flüchtig. Er löste sich leicht in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung reducirte alkalische Kupferlösung nicht. Die Zusammensetzung war die des Aethylenoxydes. Mithin ist dieser Körper als ein polymerisirtes Aethylenoxyd zu betrachten. (A. Wurtz [7]).)

---

1) Vgl. diesen Bericht S. 145.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 134.
3) Berl. Ber. **9,** 480; 636; 917.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 134.
5) Ann. Ch. **180,** 282.
6) Berl. Ber. **9,** 1472.
7) Compt. rend. **83,** 1141.

Gebromtes Aethylenoxyd, $O\langle{}^{CHBr}_{CH^2}$, welches das Ausgangsmaterial für die Gewinnung eines Körpers der Formel $O\langle{}^{CHOH}_{CH^2}$ sein sollte, hat E. Demole [1]) nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen dargestellt. Bei Einwirkung von Brom auf Aethylenoxyd wurde Bromhydrin und Aethylenbromid neben noch anderen schwierig zu isolirenden Körpern erhalten, der gesuchte Körper hatte sich nicht gebildet. Da Bromhydrin durch KOH in HBr und Aethylenoxyd gespalten wird, so wurde versucht ein gebromtes Bromhydrin durch Einwirkung von unterbromiger Säure auf gebromtes Aethylen darzustellen. Zu einer 7- bis 8procentigen Lösung von BrOH wurde bei 0° die theoretische Menge von C^2H^3Br gebracht und alsdann die Flüssigkeit zur Hälfte destillirt [2]). Aus dem Destillat scheidet sich eine geringe Menge eines unlöslichen flüssigen Körpers ab. Die Flüssigkeit zeigt nach dem Trocknen den Siedepunkt 184 bis 185°. Sie ist sehr beweglich und hat das spec. Gew. 2,65. Die Brombestimmung ergab die Zusammensetzung $\begin{matrix}CHBr^2\\|\\CH^2Br\end{matrix}$. Der übrige Theil des anfänglichen Destillates gibt an Aether zwei Körper ab. Der erste siedet bei 89 bis 91° und kann leicht in farblosen Krystallen erhalten werden, die im Wasser ziemlich, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich sind und den Schmelzpunkt 40 bis 45° zeigen. Die Analyse führte zu der Formel $C^2H^7O^3Br$. Der zweite Körper siedete bei 179 bis 181°. Er bildete eine geruchlose, dicke Flüssigkeit von süssem Geschmack. In kaltem Wasser ist die Substanz wenig, leichter in heissem löslich. Die wässrige Lösung reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit und ammoniakalische Silbernitratlösung. Das spec. Gew. bei 0° ist 2,35.

Die Analyse führte zur Formel $C^2H^4Br^2O$ und aus dem Siedepunkte darf geschlossen werden, dass es die Substanz der Constitution $\begin{matrix}CHBr^2\\|\\CH^2OH\end{matrix}$ besitzt. Mit Acetylchlorid liefert die Substanz das gebromte Bromacetin der Formel $\begin{matrix}CHBr^2\\|\\CH^2OC^2H^3O\end{matrix}$, welches bei 193 bis 195° siedet.

Dasselbe besitzt einen angenehmen Fruchtgeschmack und ist selbst in heissem Wasser sehr wenig löslich. Zur Darstellung des gebromten Aethylenoxyds wurde das gebromte Bromhydrin mit einer

1) Berl. Ber. 9, 45.
2) Das Original ist an dieser Stelle etwas unklar.

Lösung von trockenen KOH in absolutem Methylalkohol zusammengebracht. Nach beendeter Einwirkung wurde destillirt und das Destillat sorgfältig fractionirt. Es wurde so ein farbloser Körper erhalten der zwischen 89 und 92° siedet. Derselbe hat einen anfangs süssen, nachher bitteren Geschmack und riecht wie Caramel. In Wasser ist er sehr löslich, von Alkalien wird er nicht verändert. Die Fehling'sche Lösung reducirt er schon bei nicht sehr hoher Temperatur.

Die Analysen führen zur Formel C^2H^3BrO der Zusammensetzung des gebromten Aethylenoxyds.

Die Einwirkung von Brom auf Aethylenchlorhydrin hat E. Demole [1]) genau untersucht. Die Ingredientien wurden im Mengenverhältniss ihrer Moleculargewichte in zugeschmolzenen Glasröhren während 3 Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich unter starkem Druck HBr und HCl.

Die Flüssigkeit war in zwei Schichten geschieden. Die untere in Wasser unlösliche enthielt Aethylenchlorobromid, $C^2H^4\langle{}^{Cl}_{Br}$ (Siedep. 107 bis 109°), Aethylendibromid, Aethylenbromhydrin und endlich noch einen Körper, der zwischen 230 und 240° unter theilweiser Zerstörung übergeht. E. D. hält diese Substanz für Bromacetobromhydrin $C^2H^4\langle{}^{CO-CH^2Br}_{Br}$ entstanden durch Einwirkung der Bromessigsäure auf Bromhydrin. Die in Wasser lösliche Schicht enthielt Bromessigsäure und Dibromessigsäure, welche durch ihre Silbersalze charakterisirt wurden, dagegen keine Spur von Tribromessigsäure. Zur Erklärung der Entstehung der genannten Körper denkt sich E. D. den Einwirkungsprocess in mehrere Phasen zerlegt. Um diese Ansicht zu erweisen, wurden die einzelnen Reactionen studirt und es zeigte sich, dass in der That die oben angegebenen Zersetzungsproducte erhalten werden. Bezüglich der Einzelheiten muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Aethylenjodäthylin, $\begin{array}{l}CH^2J\\ |\\ CH^2-OC^2H^5\end{array}$. Durch Einleiten von Aethylen in eine alkoholische Jodlösung bis zum Verschwinden des Jods und nachheriges Erwärmen auf 70 bis 75° hatte F. Baumstark [2]) ein schweres Oel erhalten, welchem er die Constitution eines Jodürs des Acetals, $CH^3-CH\langle{}^{J}_{OC^2H^5}$, zuschreibt, weil diese Substanz beim Erhitzen mit Natriumalkoholat im geschlossenen Rohre auf 150°

1) Berl. Ber. **9**, 555; Arch. sc. ph. nat. **56**, 5.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 196.

Acetal liefert. Es hätte bei der Bildung des erwähnten Körpers somit eine Umlagerung der Atome stattgefunden. E. Demole [1]) macht darauf aufmerksam, dass es mehr Wahrscheinlichkeit habe, anzunehmen, die erwähnte Umlagerung habe erst bei der Einwirkung des Natriumalkoholates auf die genannten Körper bei der hohen Temperatur von 150° stattgefunden; dem ursprünglichen Körper sei also die Constitution eines Aethylenderivates zuzuschreiben. Um diese Ansicht als richtig zu erweisen, hat E. Demole den fraglichen Körper synthetisch dargestellt, nachdem er die Angaben Baumstark's geprüft und für richtig befunden hatte. Durch Einwirkung von 2 Mol. Glycol auf 1 Mol. Natrium wurde zunächst Mononatriumglycol dargestellt und dieses durch Erhitzen mit der geforderten Menge Aethyljodids in den Monoäthylglycoläther, $\begin{matrix} CH^2\text{-}OH \\ | \\ CH^2\text{-}OC^2H^5 \end{matrix}$ übergeführt. Dasselbe stellt eine in Wasser ziemlich lösliche Flüssigkeit dar, welche bei 134° siedet und die Dampfdichte von 87,5 (berech. 90, wenn H=2) besitzt. Der genannte Aether wurde portionsweise in einen Kolben, in welchem sich PJ^3 befand, eingetragen. Nach beendeter Reaction wurde das Product mit Wasser und Natronlauge behandelt und hierauf der Destillation unterworfen. Es ging eine schwere, ölförmige in Wasser unlösliche Flüssigkeit über, welche alle Eigenschaften der von Baumstark beschriebenen Verbindung zeigte.

Es ist hiermit erwiesen, dass der von Baumstark beschriebene Körper ein Aethyl- und nicht ein Aethylidenderivat ist.

Monochlordiäthoxyl-Aethan, $C^6H^{13}ClO^2$, entsteht neben Essigäther bei der Einwirkung von Dichloräthylen auf eine dem vorhandenen Chlor aequivalente Menge von alkoholischem Natriumalkoholat. Dasselbe ist eine aromatisch riechende, bei 155° siedende Flüssigkeit von spec. Gew. 1,026 bei 15°. (G. Klien [2]).)

Bei Gelegenheit der Prüfung des Verhaltens schwefelhaltiger Substanzen im Thierkörper beschreibt E. Salkowski [3]) folgende Salze:

Das **isäthionsaure Natrium,** $C^2H^4(OH)SO^3Na$, krystallisirt wasserfrei; das **disulfätholsaure Natrium** hat die Formel, $C^2H^4(SO^3Na)^2 + 3H^2O$.

Versuche, **Propylenglycol** durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat auf Propylendibromid zu erhalten, gaben ein negatives Resultat. Nur kleine Mengen des Propylendibromids

1) Berl. Ber. **9,** 743; Arch. sc. ph. nat. **56,** 90.

2) Jen. Zeitschr. **10.** Suppl. II, 67; vgl. Fischer und Geuther: Jen. Zeitschr. **1,** 47; Geuther und Brockhoff: ebendas. **7,** 360; 368; 372.

3) Berl. Ber. **9,** 140; Pharm. Z. Russl. **15,** 303.

werden unter Bildung von Monobrompropylen zerlegt (O. Voelker[1]).) Bei Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Propylendichlorid entsteht gleichfalls kein Propylenglycol. (A. Bielohoubek[2]).) Die Haloidderivate des Propylens verhalten sich demnach gegen wässrige Lösungen von K^2CO^3 anders als die Abkömmlinge des Aethylens[3]).

Das **Butylenglycol** der Formel, $\frac{CH^3}{CH^3}\rangle C(OH)\text{-}CH^2(OH)$, welches verschieden von dem früher von Wurtz[4]) erhaltenen ist, hat Milan Nevolé[5]) dargestellt, indem er von dem bei 148 bis 149° siedenden Butylendibromid ausging. Gährungsbutylalkohol wurde durch Einwirkung von HBr in Butylbromid übergeführt. Das letztere entwickelt beim Behandeln mit alkoholischer Kalilösung Butylen, welches sich mit Brom zu dem erwähnten Dibromid verbindet. Das Dibromid wurde nach der Methode von Zeller und Hüfner durch Kochen mit einer concentr. Lösung von Kaliumcarbonat in das Glycol übergeführt. Die Reaction verlief nicht glatt und erforderte ungemein lange Zeitdauer (8 bis 10 Tage). Durch Destillation wurde das Glycol vom Kaliumcarbonat getrennt. Bei der Fractionirung ging der grösste Theil bei 176 bis 178° über. Die Analyse dieser Fraction gab mit der obigen Formel übereinstimmende Resultate. Das spec. Gew. der Flüssigkeit wurde gefunden zu 1,0129 bei 0° und 1,0003 bei 20°. Das Glycol ist sehr löslich in Wasser und Alkohol und erstarrt in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether zu einer amorphen, durchscheinenden Masse. Oxydirende Agentien wirken in verschiedener Art auf das Glycol ein. Mit Salpetersäure wurde ein stickstofffreier Körper der empirischen Zusammensetzung $C^6H^{12}O^2$ erhalten, dessen Constitution noch nicht aufgeklärt ist.

Glycerin. Grössere Mengen von krystallisirtem Glycerin hat P. F. van Hamel Roos[6]) durch heftiges Schütteln der bis auf —4,5° abgekühlten vollständig reinen und wasserfreien Flüssigkeit erhalten. Ein Glycerinkrystall veranlasst beim Einbringen in gut gekühltes Glycerin des Handels ein theilweises Erstarren der Flüssigkeit. Gährungsversuche, welche mit ganz reinem Glycerin vorgenommen wurden, bestätigten die Beobachtung Redtenbacher's bezüglich der Bildung von Propionsäure nicht. Das spec. Gew. des reinen Glycerins bei seinem Schmelzpunkte (+ 15°) ist 1,261.

Glycerin in beträchtlicher Verdünnung mit Wasser lässt sich bei 40° durch einen Schizomyceten in Gährung versetzen. Die Hauptproducte der Gährung sind ausser Kohlensäure und Wasserstoff,

1) Wien. Ber. **74**, II, 78; Berl. Ber. **9**, 924.
2) Ibid.
3) Vgl. Jahresber. 1875, 134.
4) Ann. chim. phys. [3], **55**, 452.
5) Compt. rend. **83**, 65; 146.
6) Ch. News. **33**, 39; 57; 126; Ch. Soc. J. 1876, **1**, 651.

Normalbutylalkohol und Normalbuttersäure. Nebenbei entstehen in ganz kleiner Menge Aethylalkohol und eine höhere Fettsäure, wahrscheinlich Capronsäure. Die Dauer der Gährung war 10 Tage. 100 Gr. Glycerin lieferten 7,7 Gr. Normalbutylalkohol. Die Glyceringährung ist also eine empfehlenswerthe Methode zur Darstellung dieses Alkohols. Aus 100 Gr. Glycerin wurden ferner 12,3 Gr. wasserfreien, normal buttersauren Kalks erhalten. (A. Fitz [1].)

Die Einwirkung des **elektrolytischen Sauerstoffs auf Glycerin** [2]) hat A. Renard [3]) weiter untersucht. Bezüglich des früher erwähnten Glycerinaldehyds sind folgende Thatsachen als neu anzuführen. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C^3H^6O^3$ oder eigentlich $(C^3H^6O^3)^4H^2O$. Er schmilzt bei 71 bis 72° und beginnt bei 130 bis 135°, indem er gleichzeitig sich sublimirt, zu sieden. In Glycerinsäure hat derselbe nicht übergeführt werden können. Mit Natriumamalgam liefert die Substanz eine syrupartige Flüssigkeit, deren geringe Quantität bisher die Feststellung der Identität mit Glycerin unmöglich machte. Wird in die auf 60 bis 80° erwärmte wässrige Lösung ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet, so bildet sich bei der Abkühlung ein gelatinöser Niederschlag von geschwefeltem Aldehyd, welcher bei 100° getrocknet der Formel $(C^3H^6S^2O)^2H^2O$ entspricht. Die wachsartige Substanz schmilzt bei 80 bis 82° und beginnt bei 180 bis 185° zu sieden. Sie ist löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Mit Ammoniak gibt die wässrige Lösung des Glycerinaldehyds beim Abdampfen Krystalle, welche bei 100° getrocknet die Formel $C^3H^6N^2$ besitzen. Dieser Körper ist leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Aether. Er sublimirt sich ohne zu schmelzen bei 120 bis 130° in glänzenden, kleinen Krystallen. Beim Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure wird Glycerinaldehyd zurückgebildet. Durch Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat wird die Substanz nicht verändert.

In der von dem Glycerinaldehyd befreiten Flüssigkeit ist die Anwesenheit einer Glycose, wahrscheinlich einer polymeren Modification des Glycerinaldehydes nachgewiesen. Dieselbe ist sehr leicht löslich im Wasser und Alkohol, wird nicht durch Bleiacetat, wohl aber durch basisches Bleiacetat gefällt. Wird sie auf 80 bis 100° erhitzt, so schwärzt sie sich unter Verbreitung von Caramelgeruch. Mit Salpetersäure liefert sie Oxalsäure. Sie reducirt amoniakalische Silbernitratlösung, sowie Fehling'sche Lösung. Die alkoholische Lösung der Substanz giebt mit Bariumhydrat einen flockigen Nieder-

---

1) Berl. Ber. **9**, 1348.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 135.
3) Compt. rend. **82**, 562.

schlag eines Bariumglycosates der Formel $(C^6H^{12}O^6)^4(BaO)^3+4H^2O$. Durch Bierhefe scheint sie der Gährung nicht zugänglich gemacht zu werden.

Nitroglycerin. Einer interessanten Arbeit C. Beckerhinns [1]) über die Eigenschaften des Nitroglycerins seien folgende Thatsachen entnommen. Das Nitroglycerin geht bei Temperaturen von +8 bis —11° in den festen Zustand über. Verschiedene Nitroglycerinproben verhalten sich dabei verschieden, indem äusserst geringe Mengen mancher Verunreinigungen schon hinreichen, das Erstarren zu verhindern oder zu verzögern. Das erstarrte Product bildet eine weisslichgelbe, wenig durchscheinende Masse. Unter Wasser erstarrt es in Form von dünnen Nadeln oder parallel angeordneten dünnen Platten. Bei langsamer Abkühlung in vollkommener Ruhe wird dasselbe in Form regulärer sechsseitiger oder rhombischer, optisch zweiaxiger Platten von nahe einem Quadratcentimeter Grösse erhalten. Das erstarrte Nitroglycerin besitzt eine Dichte von 1,735, das flüssige dagegen von 1,599, so dass beim Erstarren eine Zusammenziehung des Ursprungsvolumens um $\frac{10}{121}$ stattfindet. Die Meinung, dass erstarrtes Nitroglycerin durch Stoss leichter zur Explosion gebracht werden könne, weist C. B. als irrig zurück. Bei Versuchen mit einer Fallmaschine, wobei das Nitroglycerin durch die gehärtete Stossspitze eines Fallklotzes zur Explosion gebracht wurde, ergab sich, dass die mittlere Fallhöhe zur Detonirung flüssigen Nitroglycerins 0,78 Meter betrug, während dieselbe für das erstarrte Product 2,13 Meter war. Die Analyse des Productes wurde durch Zersetzung mittelst titrirter alkoholischer Kalilauge und Zurücktitriren des angewandten Ueberschusses mittelst $^1/_{10}$ Normaloxalsäure ausgeführt. Es wurden 18,79 und 18,68% Stickstoff (für Trinitroglycerin berechnet 18,50%) gefunden.

Bezüglich einer Methode der gefahrlosen Elementaranalyse des Körpers sei auf die Abhandlung verwiesen [2]). Die Bestimmung der spec. Wärme des Nitroglycerins ergab den Werth 0,4248 als Mittel aus fünf genau beschriebenen Versuchen. Im Anschluss an diese Bestimmungen hat C. B. auch die spec. Wärme der zur Dynamitbereitung verwandten Kieselguhr, sowie deren chemische Zusammensetzung ermittelt.

Nitroglycerin wird bei —10° fest und büsst seine Explodirbarkeit ein. Salpetersäuremethyläther verhindert sowohl das Erstarren, als auch den Verlust der Explodirbarkeit bei —10°, wenn es dem Nitroglycerin beigemengt wird. (Ch. Girard [1]).)

---

1) Wien. Ber. II, **72,** 759; **73,** 235.
2) Wien. Ber. II, **73,** 240.
3) Bull. soc. chim. **25,** 106.

Trichlorhydrin, $CH^2Cl_CHCl_CH^2Cl$, hat A. Bielohoubek[1]) bei der Einwirkung von Chlor auf Propylen im diffusen Tageslichte neben Propylendichloryd erhalten. Die bei der Destillation des Einwirkungsproductes zwischen 153 und 157° übergehenden Fractionen bestanden der Analyse zufolge aus Trichlorhydrin. Die gleiche procentische Zusammensetzung zeigte eine Fraction zwischen 123 und 127°. Die letztere dürfte mit dem bei 122° siedenden, von Friedel beobachteten Isomeren des Trichlorhydrins, $CH^2Cl_CCl^2_CH^3$ zusammenfallen.

J. L. W. Thudichum und C. F. Kingzett[2]) beschrieben einige Salze (Pb, Ca und Ba) der Glycerinphosphorsäure aus Gehirnmasse.

Im **Epichlorhydrin** versuchte E. Laufer[3]) das Chlor durch einwerthige Radicale alkoholischer und saurer Natur zu ersetzen. Bei der Einwikung von alkohlfreiem Natriumalkoholat in zugeschmolzenen Röhren bei 130°, wurde neben einem nicht näher charakterisirten, in Alkohol löslichen Salz ein in Wasser und Aether lösliches Oel, ein in Wasser unlösliches, in Aether lösliches Oel und ein in beiden Mitteln unlöslicher, fester Körper erhalten. Das erste Oel ist der Analyse zufolge ein unreines Monäthylglycerin, das zweite Oel der Hauptsache nach ein Polymeres von $C^3H^5O\text{-}OC^2H^5$ oder ein durch Austritt von Wasser entstandenes Condensationsproduct der Formel $C^{10}H^{18}O^3$. Der feste Körper, welcher eine weisse, elastische, hygroskopische Masse darstellt, scheint ein durch Austritt von Wasser entstandenes Condensationsproduct des Aethylglycids von der Formel $C^{15}H^{28}O^5$ zu sein.

Bei Einwirkung von Silberacetat auf das Epichlorhydrin, entsteht neben Dichlorhydrin, ein zwischen 250 und 253° siedendes Oel. Dasselbe ist in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich, schmeckt bitter und hat das spec. Gew. 1,148 bei 23°. Es wird beim Erhitzen mit Wasser in Glycerin und Essigsäure zerlegt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel des Diacetins, $C^7H^{12}O^5$.

Es scheint nach diesen Versuchen nicht möglich zu sein, im Epichlorhydrin das Chlor durch einwerthige Radicale glatt zu ersetzen.

Mannit. Wie früher Vignon gezeigt hat, übt Borax auf Mannit einen merkwürdigen Einfluss aus, indem er ihm die Eigenschaft verleiht, die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts zu drehen. A. Müntz und E. Aubin[4]) haben in dieser Beziehung die Ein-

1) Wien. Ber. **74**, II, 79; Berl. Ber. **9**, 924.
2) Ch. Soc. J. 1876, **2**, 20; Monit. scient. [3], **6**, 1278.
3) Jen. Zeitschr. **10**, Suppl. II, 141.
4) Compt. rend. **82**, 1213.

wirkung verschiedener Metallsalze auf Mannit untersucht und gefunden, dass dieselben bei dem Mannit Veranlassung zu positivem optischen Drehungsvermögen geben. Alkalien dagegen veranlassen Linksdrehung der Polarisationsebene. Die Einwirkung dieser Körper auf den Mannit ist jedoch vorübergehend, denn nach Entfernung der Salze oder des Alkalis wird der Mannit wieder optisch inactiv. Diese Eigenschaft des Mannits nennen M. und A. indifferentes Drehungsvermögen. Mannit von verschiedener Herkunft wurde in dieser Beziehung untersucht. Derselbe wurde durch Einwirkung von 1- bis 1½procentigem Natriumamalgam auf Lösungen verschiedener Zuckerarten dargestellt und zwar wurden folgende Zuckermodificationen verwendet: 1) Inactive Glycose [Glycose von Mitscherlich durch Erhitzung von Rohrzucker mit wenig Wasser auf 160°]. 2) Invertzucker. 3) Normale rechtsdrehende Glycose. 4) Laevulose, aus Invertzucker als Kalkverbindung gefällt. 5) Linksdrehende Glycose aus Inulin (von M. und A. Inulose genannt). Alle diese Körper lieferten Mannit. Es wurde das Drehungsvermögen der einzelnen Mannitsorten (in 10procentiger Lösung), sowie der einmal mit Borax, das andere Mal mit Natronhydrat versetzten Lösungen bestimmt. Die Lösungen der Mannite von verschiedener Abstammung verhielten sich jedesmal gleich. Auch die entsprechenden Nitromannite zeigten ein und dasselbe Drehungsvermögen. Hieraus geht hervor, dass der Mannit nicht verschiedene moleculare Zustände besitzen kann, welche in Bezug auf ihre Charakterisirung durch das polarisirte Licht in Relation mit den als Ausgangsmaterial gewählten Zuckerarten stehen.

Kohlehydrate.

Das specifische **Drehungsvermögen des wasserfreien Traubenzuckers** hat B. Tollens[1]) zu +53,10°, das des Traubenzuckerhydrates, $C^6H^{12}O^6 + H^2O$ zu +48,27°, gefunden.

Im weiteren Verlaufe seiner Untersuchungen [2]) kam B. T. zu dem Resultate, dass bei zunehmender Concentration eine Zunahme des spec. Drehungsvermögens des Traubenzuckers eintritt. Bezüglich des sehr umfangreichen Beobachtungsmaterials, auf welches eine Formel gegründet ist, die erlaubt, für jede Concentration der Lösung an Traubenzuckerhydrat die betreffende Grösse der specifischen Drehung zu finden, sei auf die Abhandlung verwiesen.

Wie R. Sachsse[3]) gefunden hat, ist die von Knapp ange-

---

1) Berl. Ber. **9**, 487.
2) Berl. Ber. **9**, 1531.
3) Sitzungsber. d. natur. Ges. z. Leipz.; im Auszuge: Ph. Z. Russl. **15**, 549.

gebene Methode der Bestimmung des Traubenzuckers mittelst einer alkalischen Lösung von Cyanquecksilber unzuverlässig, auch wenn man zur Erkennung der Endreaction eine alkalische Lösung von Zinnchlorür verwendet. Gute Resultate werden jedoch bei Anwendung einer alkalischen Lösung von Jodquecksilber erhalten. 18 Gr. reines Jodquecksilber werden mit Hülfe von 25 Gr. Jodkalium in Wasser gelöst, zu der Lösung werden 80 Gr. Aetzkali gefügt und das Ganze auf 1000 Cc. verdünnt.

40 Cc. dieser Flüssigkeit entsprechen 0,15 Gr. Traubenzucker. Da zur Reduction der gleichen Flüssigkeitsmenge (welche 0,72 Gr. HgJ^2 enthält) bereits 0,1072 Gr. Invertzucker genügen, so hat man ein Mittel Traubenzucker neben Invertzucker in einem Gemenge beider zu bestimmen. Indem die Bestimmung einmal mittelst der erwähnten Quecksilberlösung, das andere Mal mittelst Fehling'scher Lösung ausgeführt wird, erhält man zwei von einander unabhängige Gleichungen, aus welchen sich die Quantität der im Gemische vorhandenen beiden Zuckerarten berechnen lässt.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Traubenzucker empfiehlt A. Soldaïni [1]) als sehr haltbares Reagens die Lösung von Kaliumkupfercarbonat. Er löst hiezu allmählich 15 Gr. gefälltes Kupfercarbonat in der Wärme in einer Lösung von 416 Gr. Kaliumcarbonat und 1400 Th. Wasser. Diese Lösung wird reducirt von Fruchtzucker und Milchzucker, dagegen nicht von Rohrzucker, Dextrin und Stärke, Weinsäure, Harnsäure und normalem Urin. Gerbsäure und Ameisensäure bewirken in der Wärme Abscheidung von Cu^2O.

Die aus Milchzucker beim Behandeln mit stark verdünnter Schwefelsäure entstehenden beiden Zuckerarten [2]) hat H. Fudakowski [3]) genauer untersucht. Milchzucker wird unter Ersatz des verdampfenden Wassers ungefähr eine Stunde lang mit der verdünnten Säure gekocht. Die Flüssigkeit wird mit Calciumcarbonat neutralisirt, mit Barytwasser versetzt und das nach dem Einleiten von Kohlensäure erhaltene Filtrat bis zur Syrupsconsistenz abgedampft. Bei Zusatz von Alkohol zu dieser Masse krystallisirt ziemlich schnell der α-Zucker, aus der Mutterlauge setzen sich allmälig Krystallblättchen des β-Zuckers ab. Das specifische Drehungsvermögen der beiden rechtsdrehenden und gährungsfähigen Zuckerarten ist verschieden. Der α-Zucker von der Formel $C^6H^{12}O^6$ liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure und ist als eigentliche Galactose zu bezeichnen. Der β-Zucker dagegen Traubenzucker, wie durch die Bildung von

1) Gaz. ch. it. **6**, 322; Berl. Ber. **9**, 1126.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 141.

3) Berl. Ber. **9**, 42; Amer. Ch. **7**, 24.

Gluconsäure beim Einleiten von Chlorgas in seine verdünnte Lösung nachgewiesen wurde. Das gut krystallisirende Bariumsalz der Gluconsäure hat im frischen Zustande die Zusammensetzung $(C^6H^{11}O^7)^2Ba + H^2O$, und verliert sein Krystallwasser bei 120°, sowie auch bei längerem Verweilen an der Luft.

In einer späteren Mittheilung [1]) nennt F. den oben beschriebenen β-Zucker Lactoglucose. Ausser durch die verschiedenen Schmelzpunkte (70° und 115°) unterscheiden sich die beiden Zuckerarten durch ihr Verhalten gegen alkalische Kupferoxydlösung. 1 Mol. Lactoglucose reduc. 5 Mol. Kupfervitriol, 1 Mol. Galactose blos 4 Mol. Kupfervitriol. Galactose krystallisirt aus Alkohol von 98% ohne Krystallwassergehalt.

Reduction der Laevulose. Die Frage, ob der aus Invertzucker durch Behandlung mit Natriumamalgam entstehende Mannit von der Glycose oder von der Laevulose oder von diesen beiden herstammt, ist von H. D. Krusemann [2]) experimentell entschieden worden. Die Laevulose wurde aus Alant-Inulin durch Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Gefässen bereitet. Zur Vergleichung diente eine Lösung gereinigter Glycose.

Die beiden auf gleiches Volumen gebrachten Flüssigkeiten wurden 12 Tage lang mit Natriumamalgam behandelt, bis nur noch eine sehr geringe Reduction der Fehling'schen Lösung durch dieselben wahrzunehmen war. Beide Flüssigkeiten lieferten eine ansehnliche Menge von Mannit. Die Identität der aus den beiden Lösungen entstandenen Zuckersorten wurde aufs Sorgfältigste und Eingehendste nachgewiesen. Daraus folgt, dass die durch Reduction von Laevulose und auch von Glycose erhaltenen sechswerthigen Alkohole unter sich und mit Mannit identisch sind.

Ueber die Herstellung von **Malzzucker** hat W. G. Valentin [3]) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht. Cornelius O'Sullivan berichtet ausführlich über Maltose [4]) und die Einwirkung von Malzextract auf Stärke [5]).

Rohrzucker. Die Umwandlung der Saccharose in reducirenden Zucker (Glycose) während der Operationen der Raffinage hat A. Girard [6]) durch Versuche nachgewiesen, indem Er Lösungen industriellen Ursprungs nach der Analyse, während verschiedener Zeitdauer einer Temperatur von 65° aussetzte. Unter allen Umständen verminderte sich das Verhältniss der Saccharose zur Glycose.

In den Blumenblättern einer grossen Anzahl von Planzen hat

1) Berl. Ber. **9**, 1602.
2) Berl. Ber. **9**, 1465.
3) Monit. scient. [3] **6**, 1203.
4) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 478.
5) Ch. Soc. J. 1876, **2**, 125; Monit. scient. [3], **6**, 1218.
6) Compt. rend. **83**, 196.

J. Boussingault[1]) zwei Zuckerarten, eine reducirende und eine inversible, gefunden und der Menge nach bestimmt.

Bei der Untersuchung des aus dem Rohzucker extrahirten unkrystallisirbaren Zuckers zeigte sich eine auffallende Verschiedenheit in Bezug auf das optische Drehungsvermögen des reducirenden Zuckers, der seinerseits auch einen sehr veränderlichen Bruchtheil der zur Untersuchung gelangten Syrupe ausmachte. Diese Beobachtungen führten A. Müntz[2]) zur Entdeckung einer optisch inactiven Glycose, welche im reinen Zustande durch Ausziehen mittelst Alkohol aus abgelagertem Zuckerrohr gewonnen werden kann. In Berührung mit Bierhefe geräth diese Glycose nach und nach in Gährung ohne zu irgend einem Zeitpunkte Einwirkung auf das polarisirte Licht zu zeigen, während eine zufällig inactive Mischung von Glycose und Laevulose während der Gährung ein optisches Drehungsvermögen nach links annimmt, da die rechtsdrehende Glycose zuerst verschwindet. Die auf oben beschriebene Weise erhaltene Glycose enthält stets bemerkbare Mengen von Mannit, welcher alsbald aus dem gewonnenen Syrup krystallisirt. Der Mannit sowohl als die inactive Glyçose sind im frischen Zuckerrohre nicht vorhanden, sondern bilden sich auf Kosten des Rohrzuckers wahrscheinlich unter dem Einfluss niederer vegetabilischer Organismen. Der reducirende Zucker, welcher im Rohzucker und im Zuckerrohre enthalten ist, besteht aus dieser inactiven Glycose, welcher normale Glycose und Laevulose in veränderlichen Quantitäten beigemengt sind.

G. Flourens[3]) hat Tabellen aufgestellt, welche folgende Angaben enthalten: 1) Den Zuckergehalt gesättigter Lösungen von reinem Zucker bei Temperaturen zwischen 0 und 100°. 2) Die Grade, welche das Aräometer von Baumé und das Densimeter von Gay-Lussac in den Lösungen bei der beobachteten Temperatur sowohl als bei 15° zeigen. 3) Die Siedepunkte der Zuckerlösungen von verschiedenen durch die Aräometer angezeigten Graden der Concentration. Die Tabellen enthalten Berichtigung der theils mangelhaften, theils unrichtigen älteren Angaben von Dutrône und dürften von Wichtigkeit für die Fabrikation des Candiszuckers sein, da sie erlauben Schlüsse auf die Quantität der Krystallisation von Zucker aus den der Abkühlung ausgesetzten Lösungen zu ziehen.

Beim Erhitzen wässriger Lösungen von Rohrzucker auf 100° bei Gegenwart von Luft entsteht Invertzucker. Bei Abschluss von Luft findet auch nach 24stündigem Erhitzen keine Veränderung statt. Stickstoff und Sauerstoff verändern die Zuckerlösungen nicht, wohl

1) Compt. rend. **83**, 978.
2) Compt. rend. **82**, 210; vergl. auch ibid. **82**, 517.
3) Compt. rend. **83**, 150.

aber Kohlensäure, obgleich schwächer als gewöhnliche, ungereinigte Luft. (A. Lund [1]).)

Auf eine Abhandlung von Daniel Klein [2]), über das Raffiniren des Zuckers sei verwiesen.

Invertzucker. A. Girard und Laborde [3]) haben durch Untersuchungen festgestellt, dass der in den Handelsproducten enthaltene reducirende Zucker keine merkliche Einwirkung auf die Resultate der polarimetrischen Analyse zeigt, wie dies bereits Dubrunfaut früher behauptet hat. Von E. J. Maumené [4]) wird diese Behauptung in längerer Auseinandersetzung unter Hinweis auf seine eigenen früheren Arbeiten angegriffen, worauf beiderseits noch weitere Erörterungen polemischer Natur folgen [5]).

Ueber den Einfluss verschiedener Salze und des Kalkes auf die saccharimetrischen Bestimmungen mit Hülfe des polarisirten Lichtes hat A. Müntz [6]) Untersuchungen angestellt.

Stärke und Jod. E. Puchot [7]) hat die Beobachtung gemacht, dass die Gegenwart gewisser stickstoffhaltiger, organischer Körper (z. B. Albumin) die Empfindlichkeit der Reaction des Jods auf Stärke beeinträchtigen kann. Bei Hinzufügung von Albumin zu Jodstärke, welche in Wasser suspendirt ist, verschwindet die Farbe. Eine mit Albumin versetzte Stärkelösung wird durch Jodlösung nur gefärbt, wenn ein grosser Ueberschuss der letzteren angewandt wird.

Lösliche Stärke hat K. Zulkowsky [8]) durch Erhitzen von Kartoffel- oder Weizenstärke mit Glycerin erhalten. 1 Kilogr. möglichst wasserfreien Glycerins wird mit 50—60 Gr. Stärke unter Umrühren erhitzt. Die Stärkekörnchen quellen auf und bei 130° stellt die ganze Masse einen zähen Kleister dar, der sich bei weiterer Temperaturerhöhung verflüssigt, so dass bei 170° die Stärke in dem Glycerin völlig gelöst erscheint. Beim Eingiessen der Masse in die doppelte Menge Wassers scheidet sich stets etwas unlösliche Stärke als Kleister ab, mehr bei kurz andauernder, weniger bei längerer Erhitzung; ein Beweis, dass in heissem Glycerin beide Modificationen der Stärke löslich sind. Aus der vom Kleister abfiltrirten Flüssigkeit wird die lösliche Stärke durch Zusatz genügender Mengen von Weingeist ausgefällt. Dieselbe hat folgende Eigenschaften: Sie löst sich in Wasser und verdünntem Weingeist leicht auf, verliert jedoch beim Trocknen allmählig ihre Löslichkeit. Die Lösung hinterlässt beim Verdampfen zur Trockne einen farblosen, glasartigen spröden

---

1) Berl. Ber. **9**, 277.
2) Bull. soc. chim. **26**, 127.
3) Compt. rend. **82**, 214.
4) Compt. rend. **82**, 336.
5) Compt. rend. **82**, 417; 570.
6) Compt. rend. **83**, 1334.
7) Compt. rend. **83**, 255.
8) Wien. Ber. **72**, II, 384.

Rückstand, welcher in Wasser nicht mehr löslich ist. Die wässrige Lösung gibt mit Jod blaue Färbung und wird durch Kalk- und Barytwasser gefällt. Concentrirte Lösungen werden durch Ausscheidung unlöslich gewordener Stärke sehr bald getrübt, verdünnte Lösungen bleiben unverändert. Das spec. Drehungsvermögen der löslichen Stärke wurde zu + 206,8° gefunden.

Als **Raffinose** bezeichnet D. Loiseau [1]) eine neue Verbindung, welche er aus Rübenzuckermelasse dargestellt hat. In reinem Zustande schmeckt die Raffinose nicht süss. Sie kann in grossen Krystallen erhalten werden. An der Luft getrocknet ist sie fast unlöslich in 90procentigem Alkohol. Bei 20° löst Wasser das siebenfache seines Gewichtes an Raffinose auf, bei 80° unbegrenzte Mengen. In einer verschlossenen Glasröhre schmilzt Raffinose bei 80°. Bei 100° verliert sie 15,1 Proc. H^2O, nimmt aber den grössten Theil beim Liegen an der Luft wieder auf. D. L. giebt ihr die Formel $C^6H^{14}O^7$ oder $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$. Sie ist rechtsdrehend und wenn das Drehungsvermögen des Zuckers (wohl Rohrzuckers?) gleich 100 so ist dasjenige der Raffinose gleich 159.

Ueber den wesentlichen Inhalt einer Abhandlung von E. Reicharelt [2]) über **Pararabin** ist schon berichtet worden [3]).

Glycogen. Durch Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von Glycogen und durch Behandlung des entstandenen gebromten Productes mit frisch gefälltem Silberoxyd hat R. H. Chittenden [4]) eine einbasische Säure der Formel $C^6H^{12}O^7$ erhalten, welche er Glycogensäure nennt und welche von der Dextron- und Gluconsäure Habermann's [5]) nicht wesentlich verschieden zu sein scheint. Die Eigenschaften der erhaltenen Salze sind folgende: Calciumsalz, $(C^6H^{11}O^7)^2Ca$, mikroskopische Nadeln zu kugeligen Aggregaten vereinigt, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Bariumsalz, $(C^6H^{11}O^7)Ba + 3H^2O$, farblose, glasglänzende Prismen, verliert über Schwefelsäure 2 Mol. H^2O und ist in kaltem Wasser leicht löslich. Cadmiumsalz $(C^6H^{11}O^7)^2Cd$, bei 100° getrocknet, krystallisirt nicht. Kobaltsalz, $(C^6H^{11}O^7)^2Co$, gummiartige Masse, welche zerrieben ein blassrothes Pulver darstellt. Aus sehr verdünnten Lösungen wird das Kobaltsalz durch Alkohol in Form von blassrothen Flocken gefällt, die sich nach einiger Zeit in mikroskopische Nadeln von der Zusammensetzung, $(C^6H^{11}O^7)^2Co + 2H^2O$, verwandeln. Mangansalz, $(C^6H^{11}O^7)^2Mn$, atlasglänzende mikroskopische Nadeln von gelblicher Farbe. Bleisalz, weisser, gelatinöser Niederschlag, der bei 100° ge-

---

1) Compt. rend. **82**, 1058.
2) Arch. Pharm. [3], **9**, 97.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 144.
4) Ann. Ch. 182, 206; Sill. americ. J. **11**, 395.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 176.

trocknet, die der Formel, $C^6H^8Pb^2O^7$, entsprechende Zusammensetzung zeigt.

Auf eine Abhandlung von J. Forster [1]) über die Abstammung des Glycogens im Thierkörper sei verwiesen; ebenso auf eine Abhandlung von L. Bondonneau [2]) über die Umwandlung amylumartiger Substanzen in Zucker.

Hydrocellulose (A. Girard [3]).)

Die Schiessbaumwolle des Handels ist nach neueren Untersuchungen F. A. Abels [4]) eine Mischung von Trinitrocellulose mit wechselnden Mengen unveränderter Cellulose (4 bis 5 %), in Aether löslicher Stoffe (Dinitrocellulose) bis zu 12%, aus den Fetten und Harzen der Baumwolle entstandener Körper bis zu 1% und schliesslich von 0,5 % Mineralstoffen. Champion und Pellet [5]) waren bei Untersuchung von Schiessbaumwolle auf die Formel $C^{12}H^{15}(NO^2)^5O^{10}$ gekommen. Abel glaubt nun, dass dieselbe ein Gemenge, wie oben angegeben, analysirt haben.

Säuren, Aldehyde und Ketone der Fettreihe.

Fettsäuren.

Ueber den Erstarrungspunkt der Fettsäuren. W. Heintz [6]).

Trocknende und nicht trocknende fette Oele sollen sich nach S. Cohné [7]) durch ihr Verhalten gegen Wassersuperoxyd von einander unterscheiden. Während H^2O^2 auf die letzteren nicht im Mindesten einwirkt, werden trocknende fette Oele wenn man sie mit einer Lösung von H^2O^2 schüttelt rasch zersetzt, indem fette Säuren sich abscheiden. So geben Leinöl, Nussöl, Baumwollsamenöl und Mohnöl etc. sofort Leinölsäure oder Palmitinsäure. H^2O^2 bleibt hierbei unverändert. S. C. will diese Reaction benutzen um Verfälschungen fetter Oele, z. B. des Olivenöls durch Baumwollsamenöl zu entdecken. Die wässrige Lösung des H^2O^2 kann nach Beendigung eines Versuches zu neuen Versuchen wieder benutzt werden.

D. Djakonow [8]) schlägt vor, bei der **Reduction der Säurechloride** das Natriumamalgam durch Natrium zu ersetzen. Bei der

1) Münch. Ber. 1876, 138; N. Rep. Ph. **25**, 733.
2) Bull. soc. chim. **25**, 2.
3) Ann. chim. phys. [5], **9**, 116; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 142.
4) Compt. rend. **83**, 1011; Berl. Ber. **9**, 1939.
5) Compt. rend. **83**, 709.
6) Berl. Ber. **9**, 1572.
7) Ch. News. **33**, 133.
8) Berl. Ber. **9**, 1312.

Darstellung von normalem Butylalkohol wurden die Ausbeute von 12 auf 20 Proc. der theoretischen erhöht.

Lässt man auf eine Lösung der **Nitrile** in absolutem Alkohol Salzsäuregas mitwirken, so werden sie leicht und glatt in **zusammengesetzte Aether** überführt. Leichter gelingt diese Umwandlung mittelst Schwefelsäure. Auf diese Weise haben H. Beckurts und R. Otto[1]) Essigäther, Propionsäureäthyläther und Benzoësäureäthyläther dargestellt.

Ameisensäure. Ueber eine Methode der volumetrischen Bestimmung dieser Säure berichten Portes und Ruyssen[2]),

Bei der **Elektrolyse** der Ameisensäure in wässriger Lösung hat N. Bunge am negativen Pol H, am positiven Pol CO^2 mit oder ohne Beimengung von Sauerstoff beobachtet. Bei Verminderung der Stromstärke, bei Vergrösserung der Elektrodenfläche, bei wachsender Dichte den Elektrolyten tritt die Kohlensäure um so reichlicher auf[3]).

Methylformiat hat das spec. Gew. 0,9797 bei 15° nach G. Krämer und M. Grodski[4]).

Essigsäure (verhalten gegen $SbCl^5$, siehe pag. 107.)

Essigsäure-Anhydrid und Benzoësäure-Anhydrid entstehen bei Einwirkung von P^2O^5 auf die reinen Säuren; doch lässt sich diese Reaction nicht mit Vortheil zur Darstellung dieser Anhydride verwerthen (H. Gal und A. Etard[5]).)

Aethylacetat durch eine etwas weniger als zur dunklen Rothgluth erhitzte eiserne Röhre geleitet, zerfällt ziemlich glatt in Essigsäure und Aethylengas, wird die Temperatur bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, so treten ausserdem auch noch Aceton, Kohlensäure und Sumpfgas auf. A. Oppenheim und H. Precht[6]).

Trimethylenacetat, $CH^2{=}(CH^2{-}O{-}C^2H^3O)^2$, aus Trimethylenbromür und essigsaurem Silber dargestellt, ist eine leicht bewegliche, schwach aber angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 202 bis 205° siedet unter 721 Mm. Druck. Ad. Kayser[7])).

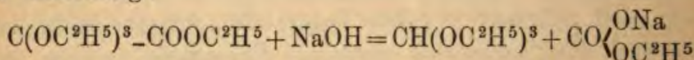
Monochloressigsäure. Ueber die Einwirkung einiger Metallbasen auf dieselbe berichtet Gerhardt Schreiber. Derselbe kommt bei Zusammenstullung seiner Versuchsresultate zu dem Schlusee, dass die Entstehung von Glycolsäure oder Diglycolsäure aus Monochloressigsäure abhängig ist von der Werthigkeit des in der einwirkenden Base enthaltenen Metalles einerseits und der Löslichkeit der betreffenden Base in Wasser andererseits, so dass die in Wasser löslichen

1) Berl. Ber. **9**, 1590.
2) Compt. rend. **82**, 1504.
3) Berl. Ber. **9**, 1598.
4) Berl. Ber. **9**, 1928.
5) Compt. rend. **82**, 457; Bull. soc. chim. **25**, 342.
6) Berl. Ber. **9**, 325.
7) Dissertation. München 1875.

Metallbasen von der Formel MOH hauptsächlich Glycolsäure, die von der Formel $M(OH)^2$ oder MO vorwiegend Diglycolsäure bilden. Ist die Base schwer löslich oder unlöslich in Wasser, so scheint ihre Wirkung der des Wassers gegenüber, sehr zurückzutreten, wodurch natürlich Glycolsäure entstehen muss. Nur Lithiumhydrat bildet ausnahmsweise Diglycolsäure. Mit Ausname der leicht Sauerstoff abgebenden Metalloxyde, wie Quecksilberoxyd und Silberoxyd, welche noch auserdem Oxalsäure bilden, lassen alle übrigen nur Glycolsäure, Diglycolsäure oder beide zusammen entstehen [1]).

Dichloressigsäure. Um dieselbe in grösserer Menge darzustellen, geben O. Wallach und Franz Oppenheim [2]) eine Methode an, die darauf beruht, dass man Dichloressigsäureäthyläther mit alkoholischer Kalilauge verseift und das so gewonnene und getrocknete Salz in eine lange Verbrennungsröhre füllt, welche man in einen schräg gestellten Verbrennungsofen legt und auf der einen Seite mit einem Salzsäurentwickelungsapparat, auf der anderen mit einer Kühlvorrichtung versieht. Lässt man jetzt gasförmige Salzsäure über das dichloressigsaure Salz streichen bis alle Dichloressigs. freigemacht ist, erwärmt dann nach und nach die Röhre in ihrer ganzen Länge und destillirt ab, so erhält man eine fast quantitative Ausbeute an Dichloressigsäure, die bei 189 bis 191° siedet und unter 0° erstarrt.

Trichloressigsäureäthylester suchte Georg Klein [3]) auf verschiedene Weise durch Einwirkung von Natriumäthylat in Triäthyloxalsäure überzuführen, er erhielt dabei neben trichloressigsaurem Natrium, kohlensaurem Natrium und harzartigen Produckten Orthoameisensäureäther und Natriumäthylcarbonat, welche man als Zersetzungsproducte der Triäthyloxalsäure auffassen kann im Sinne folgender Gleichung:



$$C(OC^2H^5)^3\text{–}COOC^2H^5 + NaOH = CH(OC^2H^5)^3 + CO\begin{cases}ONa\\OC^2H^5\end{cases}$$

Zur Darstellung von **α-Chlorpropionsäureäthylester** empfiehlt J. W. Brühl [4]) das Phosphorpentachlorid direct auf Milchsäure einwirken zu lassen (Sdp. des Esters 143,5°).

β-Jodpropionsäure-Darstellung. (E. Mulder [5]).)

α-Dichlorpropionsäure, $CH^3\text{–}CCl^2\text{–}COOH$, entsteht, wenn man 1 Thl. α-Dichlorpropionitril mit 2—3 Thln. einer Mischung aus gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser am Rückflusskühler auf ungefähr 120° so lange erhitzt bis die auf der Schwefelsäure befindliche Oelschicht nicht mehr siedet. Die Säure

1) J. pr. Ch. **13**, 436.
2) Berl. Ber. **9**, 1212.
3) Jen. Zeitschr. **10**, Suppl. II. 62.
4) Berl. Ber. **9**, 35.
5) Berl. Ber. **9**, 1902.

ist eine farblose zwischen 185 und 190° siedende Flüssigkeit, mit eigenthümlichem, an flüchtige Fettsäuren erinnernden Geruch. Sie erstarrt noch nicht bei 8° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sie ist löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in concentrirter Salzsäure. Das Kaliumsalz, $C^3H^3Cl^2O^2K + 6H^2O$, glänzende Nadeln, die sich bei 60 bis 70° zersetzen. Das Caliumsalz, $(C^3H^3Cl^2O^2)^2Ca + 3H^2O$, bildet weisse, glasglänzende Nadeln, die erst bei 120° zersetzt werden. Das Bariumsalz, $(C^3H^3Cl^2O^2)^2Ba + H^2O$ und Zinksalz, $(C^3H^3Cl^2O^2)^2Zn + H^2O$, sind ebenfalls krystallinisch und zersetzen sich bei 80°. Das Silbersalz durch Fällen einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure mittelst einer Silbersalzlösung gewonnen bildet schwer lösliche kleine weisse Nadeln, die sich sehr bald schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen in AgCl und Monochloracrylsäure, $C^3H^3ClO^2$. Durch Einwirkung von HCl auf die Lösung der Säure in dem betreffenden Alkohol wurde der Methylester (Sdp. 115°), der Aethylester (Sdp. 156°), der Allylester (Sdp. 176°) und Isobutylester (Sdp. 183°) erhalten. Durch Zn und H^2SO^4 wird die α-Dichlorpropionsäure leicht und vollständig in Propionsäure übergeführt. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von α-Dichlorpropionsäure mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd tritt die Hälfte des in der Säure enthaltenen Chlors als KCl aus und es resultirt das Kaliumsalz α-Monochloracrylsäure. Kocht man eine wässrige Lösung von α-Dichlorpropionsäure mit frisch gefälltem Silberoxyd, so wird die Säure unter Bildung von AgCl und metallischem Silber unter Abspaltung von CO^2 zu Essigsäure oxydirt. H. Beckurts und R. Otto [1]).

Umwandlung von Normalbuttersäure in Isobuttersäure. E. Erlenmeyer hat gefunden, dass eine kalt gesättigte Lösung von normalbuttersaurem Calcium, die in einer Röhre lange Zeit eingeschlossen und öfters erhitzt wurde, sich allmählig in isobuttersaures Calcium umgewandelt hatte [2]).

E. Erlenmeyer, O. Sigel und L. Belli haben ihre Versuche der Oxydation von **Normal-Buttersäure und Normal-Capronsäure** durch Salpetersäure nunmehr ausführlich beschrieben [3]).

Myristinsäure, $C^{14}H^{28}O^2$, bildet den bei weitem vorherrschenden Bestandtheil des Irisöles. F. A. Flückiger [4])

Palmitylchlorid, $C^{16}H^{31}OCl$, durch Einwirkung von PCl^5 auf Natriumpalmitat dargestellt, ist eine bräunliche bei 50° schmelzende Masse, die durch kaltes Wasser nur langsam, durch heisses rasch in Palmitinsäure und Salzsäure zersetzt wird. — Palmitinsäure-Anhydrid,

1) Berl. Ber. **9**, 1876.
2) Ann. Ch. **181**, 126.
3) Ann. Ch. **180**, 207; siehe Jahresber. f. r. Ch. 1874, 185; 191; 221; 224.
4) Arch. Pharm. [3], **8**, 481.

$(C^{16}H^{31}O)^2O$, ist eine weisse, spröde, bei 64° schmelzende Substanz, die bei der Einwirkung von Palmitylchlorid auf Natriumpalmitat entsteht. — Dipalmitochlorhydrin, $(C^3H^5Cl(C^{16}H^{31}O^2)^2$, entsteht neben Tripalmitin beim Erhitzen von 2 Mol. Palmitylchlorid mit 1 Mol. trockenen Glycerins und bildet eine bräunliche, spröde Masse die bei 44° schmilzt. A. Villiers [1]).

Stearinsäure. Ueber ihre Zersetzung bei wiederholter Destillation unter Druck berichtet A. G. Johnston [2]).

Cerotinsäure, $C^{27}H^{54}O^2$, ist nach M. Schalfeef [3]) ein Gemenge mehrerer Säuren, die nach der Methode der partiellen Fällung durch die Bleisalze getrennt werden können. Von diesen ist bis jetzt nur eine einzige rein dargestellt worden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{34}H^{68}O^2$, ihr Schmelzpunkt liegt bei 91°.

Melissinsäure siehe pag. 135.

Glycogensäure siehe pag. 155.

Aldehyde der Fettsäuren.

Acetaldehyd liefert nach H. Klinger [4]) mit wässrigem Schwefelwasserstoff sofort ein Polymeres des Sulfaldehyds, nC^2H^4S, welches nach Weidenbusch's [5]) und Pinner's [6]) Beobachtungen ein Oel bildet. Was Ersterer für $C^2H^4+H^2S$, Letzterer für $C^2H^4O+C^2H^4S$ hielt, ist eben jenes Polymere. Wie schon Hofmann fand, geht das ölige Product leicht in Trithiacetaldehyd, $C^6H^{12}S^3$ über. Auf eine alkoholische Lösung von Acetaldehyd wirkt Schwefelwasserstoff unter Bildung eines anderen Körpers als Weidenbusch's Oel. Erhitzt man $C^6H^{12}S^3$ mit Acetyl- oder Benzoylchlorid im Wasserbade so entsteht eine neue polymere Modification der Sulfaldehyds, welche in langen, glänzend weissen, bei 125 bis 126° schmelzenden, bei 145 bis 150° siedenden, Nadeln krystallisirt; nur bei höherer Temperatur betheiligen sich die Säureradicale selbst an der Reaction, dabei treten aber harzige Nebenproducte auf. Das neue polymere Sulfaldehyd löst sich leicht in Aether und heissem Benzol, Alkohol, $CHCl^3$, Eisessig, viel schwerer in kalten Lösungsmitteln. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; liefert mit Silbernitrat $C^6H^{12}S^3AgNO^3$ compacte, farblose Nadeln und $C^6H^{12}S^33AgNO^3$ feine, permutterglänzende Blättchen; beide Verbindungen sind in kochendem Alkohol schwer

1) Compt. rend. **83,** 901; Berl. Ber. **9,** 1932.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 150; Ch. Soc. J. **14,** 8.
3) Berl. Ber. **9,** 278; 1688.
4) Berl. Ber. **9,** 1893.
5) Ann. Ch. Ph. **66,** 158.
6) Berl. Ber. **4,** 257.

löslich, bei gelindem Erwärmen verpuffen sie lebhaft. Aehnlich wie die Säurechloride wirkt auch Eisessig auf Trithiacetaldehyd.

Gewinnung von Aldehyd bei der Bleizuckerfabrikation. Ernst Dollfus [1]).

Seine Beobachtungen über das Verhalten des Aldehyds in der Rothgluth [2]) beschreibt Berthelot [3]).

Paraldol nennt A. Wurtz[4]) eine polymere Modification des Aldols. Wird das Aldol sich selbst überlassen, so setzt es nach einiger Zeit farblose Krystalle von Paraldol ab, die endlich die ganze Masse erfüllen. Durch Waschen mit Aether wird es gereinigt. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das Aldol. Es beginnt bei 80° zu erweichen und ist bei 90° vollständig geschmolzen. Bei der Destillation im luftleeren Raum geht es, wie das Aldol, zwischen 90 und 100° über. Das Destillat verwandelt sich alsbald in eine krystallinische Masse. Es ist leicht löslich in Wasser; 1 Theil wird von 3,8 Theilen Alkohol von 99 Proc. bei 25° und von 20 Theilen Aether bei 23° aufgenommen. Es besitzt energische Reactionskraft. Durch Silberoxyd wird es beim Erhitzen in wässriger Lauge in γ-Oxybuttersäure übergeführt. Aus alkoholischer Lösung können schön ausgebildete anorthische Krystalle des Körpers erhalten werden, deren genaue Beschreibung von Friedel a. a. O. gegeben ist.

Gechlorte Acetale. Die Darstellung von Chlorsubstitutionsproducten des Acetals hat O. Krey[5]) in der Weise modificirt, dass er das Chlor nicht direct auf den verdünnten Alkohol, sodern auf das mit Schwefelsäure und Braunstein erhaltene Oxydationsproduct des Alkohols unter Ausschluss des Sonnenlichtes einwirken liess. Die Ausbeute ist bei beträchtlicher Ersparniss an Chlor bedeutender als bei Anwendung der alten Methode. Eine bei der Einwirkung auftretende chromgrüne Färbung des Reactionsproductes, hat nach der Ansicht von O. K. in der Bildung einer dem Chlorhydrat analogen lockeren Verbindung des Chlors mit Aldehyd oder Alkohol ihren Grund. Als Einwirkungsproducte wurden erhalten Essigäther, wenig Aethylenchlorid und gechlorte Aethane, Monochloracetal (Sdp. 154 bis 159°) und Dichloracetal (Sdp. 180°). Trichloracetal bildet in gereinigtem Zustande weisse, grosse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 83°. Bereits bei 190° beginnt die Zersetzung desselben. Diese Beobachtung befindet sich nicht mit der Angabe von Paternó im Einklang, wonach Trichloracetal bei 203° resp. 204° sieden soll. Bei Einwirkung von PCl^5 auf Dichloracetal wurde nicht das Chorid

1) Dingl. pol. J. **219**, 92.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 196.
3) Ann. chim. phys. [5], **6**, 472.
4) Compt. rend. **83**, 255.
5) Jen. Zeitschr. **10**, Suppl. II. 84.

$CHCl^2\text{–}CHCl^2$ erhalten, sondern ein Körper der Constitution $CHCl^2\text{–}CH\langle^{OC^2H^5}_{Cl}$, welcher als eine Verbindung von Aldehyd und Chloräthyl anzusehen ist. Der Körper stellt ein farbloses, bei 167 bis 168° siedendes Oel dar, welches nach längerem Stehen über Schwefelsäure gelblich wird und Spuren von Krystallisation zeigt.

Chloralhydrat in wässeriger Lösung mit Kaliumsulfhydrat versetzt, trübt sich unter Abscheidung von Schwefel. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten eine krystallinische Verbindung ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol durchsichtige farblose Rhomboëder bildet; sie schmilzt ohne Zersetzung bei 96° und besitzt einen an Merkaptan erinnernden Geruch. Die Analysen stimmen zu der Formel $(CCl^3\text{–}CHOH)^2S$. (A. Michael [1]).

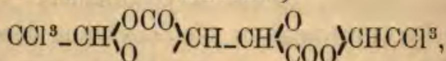
Chloralhydrat spaltet sich bei 78° vollständig in Chloral und Wasser, wie sich aus den Dampfdichtebestimmungen ergeben hat, die von Alex. Naumann ausgeführt wurden [2]).

Aethylidenchlorüracetat (Aldehydchloracetyl), $CH^3\text{–}CHCl\text{–}OC^2H^3O$, das durch directe Vereinigung von Aldehyd und Chloracetyl oder durch Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd entsteht, setzt sich mit essigsaurem Kalium in Aethylidendiacetat, $CH^3\text{–}CH{=}(OC^2H^3O)^2$, um, welches mit dem von Geuther aus Acetaldehyd und Essigsäure-Anhydrid dargestellten Körper in allen seinen Eigenschaften übereinstimmt. Robert Schiff [3]).

Butylchloralhydrat [4]) wird durch Chlor in statu nascendi in Trichlorbuttersäure übergeführt, die identisch ist mit der Säure, welche Judson [5]) durch Oxydation von Butylchloralhydrat mit Salpetersäure erhalten hat. K. Garzarolli-Thurnlak [6]).

Durch Erhitzen von Chloral mit der entsprechenden Oxysäuren haben O. Wallach und Hansen [7]) erhalten: Das **Chloralid der Mandelsäure** $C^6H^5CH\langle^{O}_{COO}\rangle CHCCl^3$, schneeweisse kleine Krystalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmelzen bei 59° und sieden bei 305 bis 310° unter theilweiser Zersetzung.

Das **Chloralid der Weinsäure,**



$$CCl^3\text{–}CH\langle^{OCO}_{O}\rangle CH\text{–}CH\langle^{O}_{COO}\rangle CHCCl^3,$$

krystallisirt in kleinen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol und Aether, nicht unzersetzt destillirbar. Schmp. 122°.

1) Berl. Ber. **9,** 1267.
2) Berl. Ber. **9,** 822.
3) Berl. Ber. **9,** 304; Dissertat. Zürich 1876; Gaz. ch. it. **6,** 150.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 153.
5) Berl. Ber. **3,** 785.
6) Ann. Ch. **182,** 181.
7) Berl. Ber. **9,** 1214.

Chloralid der Apfelsäure, $COOH_CH^2_CH\langle{}^{O}_{COO}\rangle CH_CCl^3$, bildet schöne Krystalle, die bei 137° schmelzen, sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen und stark sauer reagiren [1]).

Bromalid entsteht auf dieselbe Weise wie Chloralid. O. Wallach und J. Reincke [1]).

Bromalid der Milchsäure siehe pag. 170.

Monochloräthylidenchloracetin. J. Curie und A. Millet [2]) beschreiben die bekannte Verbindung von Chloral mit Acetylchlorid, $CCl^3_CHCl_OC^2H^3O$, (Sdp. 186 bis 188°). Bei Reduction durch Wasserstoff entsteht: $CH^2Cl_CHCl_OC^2H^3O$. Farblose in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Sdp. 146 bis 148°. Liefert bei weiterer Reduction mit Zink und Essigsäure Aldehyd.

Das **Pinakolin,** $C^8H^{16}O$, welches aus dem, durch Reduction von Methyläthylketon dargestellten Pinakon $C^8H^{18}O^2$ erhalten wurde, zerfällt bei der Oxydation in Dimethylessigsäure und Essigsäure. (G. Lawrinowitsch [3]).)

Ketone der Fettsäuren.

Das Verhalten einiger Ketone zu Oxydationsmitteln hat M. Hercz [4]) sehr ausführlich untersucht. Er oxydirte Dimethylketon, Methylpropylketon, Butyron, Capron, Palmiton (die Darstellungen der beiden letzteren werden ausführlich beschrieben). Als Oxydationsmittel wandte er an: $K^2Cr^2O^7$ und Schwefelsäure, CrO^3, $KMnO^4$ in neutraler, alkalischer und saurer Lösung, Ag^2O und Brom. Capron wurden ausserdem noch mit PbO^2 und Salpetersäure behandelt, Palmiton dagegen nicht mit CrO^3, sowie neutraler oder alkalischer Lösung von $KMnO^4$. Es stellte sich bei diesen Versuchen heraus, dass im Allgemeinen die Popoff'sche Regel, so lange es sich um die Oxydation von Ketonen normaler Säuren handelt, zutreffend ist, indess aus den kohlenstoffreicheren Säuren stets mehr oder weniger kleine Mengen kohlenstoffärmerer Säuren durch weitergehende Oxydation gebildet werden. So wurde z. B. in allen Fällen CO^2-Bildung constatirt. Die Oxydation kohlenstoffreicherer Ketone geht langsamer vor sich als die der kohlenstoffarmen. Bezüglich der zahlreichen Details dieser Abhandlung müssen wir auf ein ausführliches Referat verzichten und auf das Original verweisen.

---

1) Berl. Ber. **9**, 1215.
2) Compt. rend. **83**, 745; Berl. Ber. **9**, 1611.
3) Berl. Ber. **9**, 1312.
4) Wien. Ber. II, 237; Ann. Ch. **186**, 257.

D. Pawlow[1]) hat **$Zn(CH^3)^2$ oder $Zn(C^2H^5)^2$ auf Aceton** einwirken lassen und aus dem Reactionsproducte Mesityloxyd isolirt. Aus den Reactionsproducten von Chlorpropionyl auf Zinkmethyl konnte er $C^8H^{14}O$ (Sdp. 167 bis 168°) isoliren.

Aceton im Harn der Diabetiker verdankt seine Entstehung nach W. Markownikoff[2]) einer durch besondere Fermente hervorgerufenen Gährung und nicht wie früher angenommen wurde, der Zersetzung von Acetessigester.

Monobromaceton wird durch allmähliges Hinzusetzen der erforderlichen Quantität Brom zu einer Lösung von 1 Theil Aceton in 10 Theilen Wasser dargestellt. Er ist eine durchdringend riechende, das Licht stark brechende und die Augen heftig reizende, farblose Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, aber mit Wasserdämpfen unverändert übergeht. Spec. Gew. 1,99. Mit trockenem Ammoniak gibt sie eine krystallinische, aber äusserst unbeständige Verbindung. Wässriges Ammoniak liefert verschiedenartige, noch nicht näher untersuchte Basen. Durch Jod und NH^3 wird Monobromaceton in Jodoform und Essigsäure übergeführt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Oxalsäure und Brompikrin zersetzt. P. Latschinoff[3]).

Bibromaceton wird in ähnlicher Weise wie Monobromaceton dargestellt und gibt ebenfalls mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung (spec. Gew. 2,5). P. Latschinoff[4]).

Acetondibromür, $C^3H^6OBr^2$, welches durch Hinzusetzen von Brom zu einer abgekühlten Lösung von Aceton in Wasser gewonnen wird, explodirt sobald es von Wasser befreit wird. P. Latschinoff[5]).

Methylisopropylketon und Aethyldiisopropylketon. Reinh. Münch[6]).

Aethylisopropylketon siedet nach D. Pawlow[7]) bei 117 bis 119°.

Aethylamylketon, $C^2H^5\text{–}CO\text{–}C{\scriptstyle\diagup}\!\!\begin{smallmatrix}(CH^3)^2\\ C^2H^5\end{smallmatrix}$, ist das Pinakolin, welches aus dem durch Reduktion von Methyläthylketon dargestellten Pinakon $C^8H^{18}O^2$ erhalten wird. Es zerfällt bei der Oxydation in Essigsäure und Dimethyläthylessigsäure. G. Lawrinowitsch[8]).

Butyron liefert mit Phosphorpentachlorid, $C^7H^{14}Cl^2$ (Siedp. 181°) und $C^7H^{13}Cl$ (Siedp. 141°), durch Einwirkung von P^2O^5 ent-

---

1) Berl. Ber. **9,** 1311.
2) Berl. Ber. **9,** 1441; 1603; Ann. Ch. **182,** 362.
3) Berl. Ber. **9,** 1687.
4) Berl. Ber. **9,** 1688.
5) Berl. Ber. **9,** 1688.
6) Ann. Ch. **180,** 327; Jahresber. f. r. Ch. 1874, 202.
7) Berl. Ber. **9,** 1312.
8) Berl. Ber. **9,** 1312; 1599.

steht eine Flüssigkeit von nicht constantem Siedepunkt. Tawildarow [1]).

L. Claisen hat seine Untersuchungen über **Mesityloxd und Phoron** nunmehr ausführlich beschrieben [2]). Wir entnehmen der Abhandlung noch die Angabe, dass beide Körper bei ihrer Oxydation durch verd. Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure liefern.

Dibrompalmitonhydrobromid, $C^{31}H^{61}Br^3O$, scheint nach M. Hercz [3]) bei Einwirkung von Brom auf Palmiton in der Kälte zu entstehen. Krystallisirt aus Aether in Blättchen, Schmp. 55°.

Einbasische wasserstoffärmere Säuren.

Monobromcrotonsäure. Th. Morawski hat durch den Vergleich einiger Salze den Nachweis geliefert, dass die aus den zwei verschiedenen Dibrombrenzweinsäuren, die aus Citraconsäure und Mesaconsäure entstehen, sich bildenden Monobromcrotonsäuren identisch sind.

Monochlorcrotonsäure, welche mit der aus Citraconsäure entstehenden Trichlorbuttersäure mit gebildet wird, stimmt in ihren Eigenschaften (Schmp. 56°) und Salzen mit der aus Citradichlorpyroweinsäure durch Zersetzung mit Basen erhaltenen Monochlorcrotonsäure überein [4]).

Dichlorcrotonsäure. Von der aus J. Gottlieb's Trichlorbuttersäure [5]) durch Einwirkung von Alkalien entstehenden Dichlorcrotonsäure beschreibt Th. Morawski einige Salze. Das Bariumsalz ist in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt nur schwierig; aus concentrirter wässriger Lösung krystallisirt das Kaliumsalz $(C^4H^3Cl^2O^2K)^2+H^2O$ in grossen rhomboëdrischen Krystallen; das Kupfersalz ist in kaltem Wasser wenig, schwieriger aber noch in heissem Wasser löslich [6]).

Monochlorcrotonsäureäther hat Claus [7]) mit Cyankalium in alkoholischer Lösung in verschiedenen Verhältnissen be-

---

1) Berl. Ber. **9,** 1442.

2) Ann. Ch. **180,** 1; siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1874, 201; 1875, 157. In dem ersten Berichte über Claisen's Untersuchung ist angegeben, dass sich Phoron schon beim Erhitzen mit Wasser in Mesityloxyd und Wasser spalte. Diese Zersetzung findet nur statt, wenn man dasselbe mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure kocht. Ebenso nimmt Mesityloxyd beim Kochen mit diesen Säuren Wasser auf und geht in Aceton über.

3) Wien. Ber. 74, II, 271; Ann. Ch. **186,** 269.

4) Wien. Ber. **74,** II, 39.

5) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 158.

6) Wien. Ber. **74,** II, 39.

7) Berl. Ber. **9,** 223.

handelt. Er konnte die Bildung einer zweibasischen Säure, $C^3H^4(COOH)^2$ und der Tricarballylsäure constatiren.

Dichlorcrotonsäure. Trichlorbuttersäure, aus Butylchloralhydrat durch Oxydation gewonnen, scheidet, wenn sie längere Zeit mit der doppelten als zur Sättigung der Säure erforderlichen Menge von Kalilauge gekocht worden, beim Versetzen mit Salzsäure eine Säure von der Zusammensetzung der Dichlorcrotonsäure ab, die aber nach ihrem ganzen Verhalten nicht mit der von Gottlieb [1]) erhaltenen identisch ist. K. Garzarolli-Thurnlack [2]).

Methacrylsäure, $CH^2{=}C\langle{}^{CH^3}_{COOH}$, gibt mit Bromwasserstoffsäure ein krystallinisches Additionsproduckt, Monobromisobuttersäure, nebenbei aber noch eine amorphe, harzähnliche, feste Masse. Durch Jodwasserstoffsäure entsteht aus Methacrylsäure reine Jodisobuttersäure, deren Schmelzpunkt bei 37° liegt. Durch Natriumamalgam verwandelt sich Methacrylsäure schon in der Kälte und vollständig in Isobuttersäure. R. Fittig und L. Paul [3])

Angelicasäure, $C^5H^8O^2$. Aus dem Römischen Kamillenöl haben R. Fittig und Kopp durch fraktionirte Destillation zwei verschiedene Säuren von derselben Zusammensetzung erhalten. Die aus den Fraktionen zwischen 181 bis 187° abgeschiedenen Krystalle schmelzen nach dem Abpressen bei 45° und sieden genau bei 185°. Die aus den Fraktionen zwischen 190 bis 200° abgeschiedenen Krystalle schmelzen bei 65° und sieden constant bei 198°. Für die erstere Säure behält Fittig den Namen Angelicasäure bei, letztere scheint mit der Tiglinsäure von Geuther oder der Methylcrotousäure von Frankland identisch zu sein. Ausser diesen beiden Säuren ist im Römisch-Kamillenöl noch eine bei 160° siedende Säure vorhanden, die vielleicht als Methacrylsäure angesprochen werden darf [4]). E. Demarçay kommt durch seine Versuche zu der Ansicht, dass die bei 64° schmelzende Säure erst durch die bei der Destillation stattfindende molekulare Umlagerung der bei 45° schmelzenden Angelicasäure entstanden sei. Wird diese Säure 2 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 300° erhitzt, so geht die Umwandlung vollständig vor sich, ebenso durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° [5])

Hydrosorbinsäure [6]), $C^6H^{10}O^2$, löst sich in rauchender Brom-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 158.
2) Berl. Ber. **9,** 1209.
3) Berl. Ber. **9,** 122; Dissertation Tübingen 1876.
4) Berl. Ber. **9,** 1195.
5) Compt. rend. **83,** 906. Berl. Ber. **9,** 1933.
6) Berl. Ber. **9,** 121; Dissertation, Tübingen 1876.

wasserstoffsäure vollsändig klar auf, nach einer halben Stunde beginnt eine Trübung, es sammelt sich auf der Oberfläche eine Oelschichte, deren Abscheidung nach drei Stunden beendigt ist. Das mit Wasser gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete farblose Oel ist Monobromcapronsäure. $C^6H^{11}BrO^2$, welches bei —18° noch nicht fest wird. Durch Natriumamalgam oder auch durch verdünnte Natronlauge entsteht daraus wieder Hydrosorbinsäure. (R. Fittig u. C. Stahl.)

Brenzterebinsäure. Ueber ihre Darstellung, Eigenschaften und Verhalten gibt Bertram Mielek [1]) ausführlichen Bericht. Sie löst sich zwar in Bromwasserstoffsäure unter Freiwerden von Wärme auf, aber ohne dass dabei selbst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren eine Vereinigung beider Körper stattfindet. R. Fittig [2]).

Elaeomargarinsäure, $C^{17}H^{30}O^2$, nennt S. Cloëz [3]) eine bei 48° schmelzende Säure, die ein Bestandtheil des fetten Oels aus dem Samen des chinesischen Oelbaumes (Elaeococca vernicia) ist. Unter dem Einfluss des Lichts geht dieselbe in eine isomere Modification über, welche bei 71° schmilzt und für die Cloëz den Namen **Elaeostearinsäure** vorschlägt. Durch Erhitzen auf 175 bis 180° gehen beide Säuren in einen dritten isomeren, flüssigen Körper, **Elaeolsäure,** über.

Ricinusölsäure haben Ad. Claus und Hassenkamp [4]) durch fractionirte Fällung der rohen Ricinusölseife mit Chlorcalcium im reinen Zustande erhalten.

Jodstearidensäure, $C^{18}H^{33}JO^2$, nennen dieselben das Produkt, welches sie erhielten, als sie Ricinusölsäure mit wenig Wasser zur Emulsion zusammenschüttelten und nach und nach Phosphor und Jod unter Erhitzen im Wasserbade eintrugen. Diese Säure, ein gelbes Oel, schwerer als Wasser, addirt leicht zwei Atome Brom und bildet so eine Joddibromstearinsäure $C^{18}H^{33}Br^2JO^2$. Durch Kochen der Jodstearidensäure mit Zn und verdünnter Salzsäure erhält man mit Leichtigkeit Stearinsäure.

Chlorwasserstoffsaures Acroleïn liefert bei Einwirkung von alkoholhaltigem Natriumalkoholat Metacroleïn, Alkoholacroleïn und eine Verbindung von der Formel $C^5H^8O^2$ oder wie Geuther annimmt $C^{11}H^{18}O^4$. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung wirkt schon bei gelindem Erwärmen auf chlorwasserstoffsaures Acroleïn ein, wobei reichliche Abscheidung von Kochsalz stattfindet. Wird nach Verlauf

1) Ann. Ch. **180,** 45; Jahresb. f. r. Ch. 1874, 191; 206.
2) Berl. Ber. **9,** 121.
3) Compt. rend. **82,** 501; **83,** 943.
4) Berl. Ber. **9,** 1916.

mehrerer Stunden keine vermehrte Kochsalzausscheidung bemerkt, so wird der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt und die zurückbleibende Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt. Hiedurch wird ein dickflüssiger mehr oder weniger gefärbter Körper ausgefällt, während die übrige Flüssigkeit sich in zwei Schichten scheidet. Die obere ölige Schicht wird abgehoben, abermals mit Wasser versetzt und dann mit diesem destillirt. Zunächst geht ein Körper über, der schon im Kühler erstarrt und seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach nichts Anderes als Metacroleïn ist, das zweite mit Wasserdämpfen überdestillirende Produkt, stellt eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit dar. Es ist dies Alkohol-acroleïn, $C^3H^4O\ H\ OC^2H^5$, welches nur sehr umständlich, am besten durch Rectification frei von Metacroleïn zu erhalten ist. Im reinen Zustand stellt es eine nicht sehr dünne Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischem Geruch und brennendem und zugleich bitterem Geschmack dar. Sie ist leicht entzündlich und brennt mit schwach blauer Flamme. Das spec. Gew. ist 0,936 bei 4°, der Siedepunkt liegt bei 130°. Die Flüssigkeit lässt sich aber nur unter theilweiser Zersetzung und Bildung von Acroleïndämpfen destilliren. Aus dem mit Wasserdämpfen nicht überdestillirten Theil wurde durch Ausziehen mit Aether noch ein dickflüssiges, gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch und bitterem Geschmack erhalten Taubert gibt ihm den Analysen gemäss die Formel $C^5H^8O^2$, Geuther[1]) hält diese Körper aber für Alkohol-Metacroleïn $C^9H^{12}O^3\ H\ OC^2H^5$. In der wässerigen Schicht glaubt Aug. Taubert Hexacrolsäure (von Claus durch Einwirkung von Ag^2O und H^2O auf Acroleïn erhalten) $C^{18}H^{24}O^6$ und Triacrolsäure $C^9H^{12}O^3$ gefunden zu haben. Alkoholfreies Natriumalkoholat mit salzsaurem Acroleïn auf 180° erwärmt, gibt dieselben Resultate. Salzsaures Acroleïn wird von $POCl^3$ in der Kälte nicht angegriffen, beim Erwärmen dagegen unter Verkohlung vollständig zerstört. Salzsaures Acroleïn und PCl^3 wirken nicht aufeinander ein. (Aug. Taubert[2]).)

Sorbinsäure, $C^6H^8O^2$, löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure beim Schütteln vollständig klar auf. Lässt man diese Lösung in gut verschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher oder niedriger Temperatur stehen, so scheidet sich nach einigen Stunden ein Oel ab, das allmählich untersinkt und erstarrt. Diese Verbindung ist Dibromcapronsäure $C^6H^{10}Br^2O^2$. Sie lässt sich durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff reinigen und bildet farblose compakte Krystalle. Schmp. 68°. (R. Fittig u. C. Stahl[3]).)

---

1) Jen. Zeitschr. **10.** Suppl.heft II, 24. 3) Berl. Ber. **9,** 120.
2) Jen. Zeitschr. **10,** Suppl. II. 1.

Anhang.

Pimarsäure $C^6H^6\left\langle\begin{matrix}CH^3\\ C^2H^4COOH\end{matrix}\right.$. Ueber die Begründung ihrer Formel berichtet Bruylants. Derselbe fand unter den Produkten der trocknen Destillation des Claciumsalzes gewöhnliches Aceton, Methyläthylketon, Propion, Propionaldehyd, ferner neben Propionsäure geringe Mengen von Ameisensäure und Essigsäure. Ausserdem entstanden gasförmige Kohlenwasserstoffe [1]).

Zweiatomige Säuren.

Lactidartige Säureanhydride [2]). Durch die Untersuchungen über Aconsäure, Terebinsäure und Piperinsäure hat sich gezeigt, dass es lactidartige Säureanhydride gibt, die durch Behandeln mit Wasser nicht in die entsprechenden Säuren verwandelt werden können, dass derartige Anhydride sich unter Wasserabspaltung bilden, wenn man die entsprechenden Säuren aus ihren Salzen durch stärkere Säuren freimacht, ja dass die Bildung derselben sogar in stark alkalischen Lösungen stattfinden kann. (R. Fittig.)

Glycolsäure. Ueber ihre Darstellungsweise durch Kochen einer mässig concentrirten Lösung von Monochloressigsäure berichten R. Fittig und G. Thomson [3]).

Gährungsmilchsäure. H. Vohl [4]) hält seine ursprüngliche Behauptung, dass bei Gährung des Inosits in Berührung mit faulem Käse nur gewöhnliche Gährungsmilchsäure entstehe, gegenüber den Untersuchungen A. Hilger's [5]) aufrecht.

Milchsäuretrichloräthylidenäther, $CH^3\text{–}CH\left\langle\begin{matrix}O\\ COO\end{matrix}\right\rangle CHCCl^3$, haben O. Wallach und Th. Heymer erhalten, als sie syrupförmige Milchsäure mit überschüssigem, wasserfreiem Choral auf 150 bis 160° in zugeschmolzenen Röhren erhitzten und dann den braungefärbten Röhreninhalt mit Wasserdämpfen der Destillation unterwarfen. Es ging ein eigenthümlich riechendes, in Wasser kaum lösliches Oel über, welches mit Chlorcalcium getrocknet zu schönen, dem Chloralid ähnlichen Krystallen erstarrt. Der so erhaltene Ester schmilzt bei

---

1) Bull. Acad. Belg. **41**, 339; **42**, 370.
2) Berl. Ber. **9**, 116.
3) Berl. Ber. **9**, 1197.
4) Berl. Ber. **9**, 984.
5) Ann. Ch. **160**, 333.

45°, siedet ohne Zersetzung bei 222 bis 224°, ist löslich in **Aether**, Alkohol und Schwefelkohlenstoff [1]).

Milchsäure wird von Brom bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, beim Erwärmen nur sehr wenig angegriffen. Als aber E. Klimenko Milchsäure in dem doppelten Volum Aether löste und allmälig damit 2 Mol. Brom vermischte, begann eine lebhafte Reaction, die durch Erhitzen des Gemenges auf dem Wasserbade vollendet wurde. Bei nachheriger Destillation aus dem Wasserbade ging neben wenig unzersetztem Aether eine reichliche Menge C^2H^5Br über, während im Rückstande sich Krystalle absetzten, deren Menge sich bei freiwilliger Verdunstung an der Luft stark vermehrte. Die erhaltenen Krystalle haben die Zusammensetzung $C^5H^5Br^3O^3$, sie haben einen stark stechenden Geruch, sind in Wasser gar nicht, in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem Alkohol sowie in Ather leicht löslich.

Die Bildung dieser Substanz erklärt E. K. aus der Theilnahme des Aethers an der Reaktion. Durch Kalilauge werden die Krystalle schon in der Kälte unter Bildung von $CHBr^3$ zersetzt [2]). Auch durch Einwirkung von Bromal auf Milchsäure entsteht derselbe Körper $C^5H^5Br^3O^3$ [3]), der also nicht, wie H. Grimaux [4]) meint, Tribrombrenztraubensäureäthylester sein kann.

Aethylenmilchsäure ist nach den Angaben von Ad. Friedr. Kayser [5]) identisch mit der durch Oxydation des Trimethylenchlorhydrins erhaltenen Säure $C^3H^6O^3$ (Hydracrylsäure).

Fleischäthylenmilchsäure. E. Klimenko konnte nicht, entgegen den Angaben von J. Wislicenus [6]), das in Alkohol lösliche Zinksalz dieser Säure erhalten; dagegen erhielt er dasselbe aus gewöhnlichem milchsaurem Zink und glaubt, dass die Bildung dieses Salzes durch Beimengung von Milchsäure-Anhydrid oder durch Mangel an der zur Bildung eines krystallinischen Salzes erforderlichen Wassermenge bedingt ist [7]).

α-Oxybuttersäure $CH^3CH^2CHOHCOOH$ ist von S. Prschibiteck aus Propylaldehyd mittels CNH und ClH dargestellt worden [8]).

Ueber **Oxyheptylsäure** A. Popoff und Vassilieff [9]).

Ueber die Ueberführung von Monochlorvaleral in **Isopropyloxyessigsäure.** A. Popoff und Pavlevski [10]).

Levulinsäure entsteht durch achttägiges Kochen von linksdre-

1) Berl. Ber. **9**, 546.
2) J. pr. Ch. **13**, 98.
3) Berl. Ber. **9**, 967.
4) Bull. soc. chim. **25**, 337; Americ. Ch. **7**, 88.
5) Dissertation, München 1875; Jahresber. f. r. Ch. 1875, 162.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 146.
7) Berl. Ber. **9**, 1604.
8) Berl. Ber. **9**, 1312.
9) Berl. Ber. **9**, 1605.
10) Berl. Ber. **9**, 1606.

ndem Gummi arabicum mit 5 procentiger Schwefelsäure. Friedrich Bente [1]).

Diallyloxalsäureäthylester, $(C^3H^5)_2COH.COOC^2H^5$, bildet sich durch Einwirkung eines Gemenges von Jodallyl und Oxalsäureäthylester auf granulirtes Zink. Er stellt eine farblose bei 210° siedende Flüssigkeit dar. **Diallyloxalsäure** krystallisirt, gibt ziemlich leicht lösliche Barium-, Zink- und Silbersalze und verbindet sich mit vier Atomen Brom. Das Bleisalz mit $2H^2O$ krystallisirt monoklinoëdrisch; das Natriumsalz ist zerfliesslich; bei der Oxydation tritt nebst wenig CO^2 hauptsächlich ein Harz auf. Bei Einwirkung von PCl^3 auf den Diallyloxalsäureester entweicht HCl, doch regenerirt das Product mit Wasser zusammengebracht wieder Diallyloxalsäure (Michael Saytzeff [2]). Auch E. Paterno und P. Spica [3]) erhielten bei Einwirkung von Oxaläther auf Jodallyl und Zink eine ölige Flüssigkeit vom Sdp. 207 bis 209°, wohl Diallyloxaläther.

Bei der **Electrolyse** der wässrigen Lösung der **oxalsauren Salze** [4]) wird am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Pole aber entweder Kohlensäure allein oder Kohlensäure und Sauerstoff abgeschieden. Das Mengenverhältniss der letzteren verändert sich je nach den Versuchsbedingungen. Durch Verstärkung des Stromes vermehrt sich der Gehalt an Sauerstoff, durch Vergrösserung der Oberfläche der Anode, Verstärkung der Salzlösung und Erhöhung der Temperatur vermindert sich die Menge des Sauerstoffes und vermehrt sich die entsprechende Menge Kohlensäure. (N. Bunge.)

Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf einatomige Alkohole. A. Cahours und E. Demarçay haben die Einwirkung der Oxalsäure auf Aethylalkohol, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Allyl- und Benzylalkohol untersucht und gefunden, dass alle ein Gemenge von neutralem und saurem Oxalester bilden, die ersteren gehen bei der Destillation unverändert über, letztere zersetzen sich hierbei in CO^2 und den entsprechenden Ameisensäureester. Der neutrale Oxalsäureamylester siedet zwischen 260 bis 265°, die Zersetzung des sauren Esters beginnt bei 155°. Neutraler Oxalsäurebutylester siedet bei 225°, der saure zersetzt sich bei 130° unter Entwicklung von CO^2 und Bildung des bei 92° siedenden Ameisensäurebutylesters. Neutraler Oxalsäurebenzylester ist fest und krystallinisch, siedet bei sehr hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung.

---

1) Berl. Ber. **9**, 1157.

2) Bull. soc. chim. **26**, 453; Berl. Ber. **9**, 33; 1601.

3) Gaz. ch. it. **6**, 38; Ausz. Berl. Ber. **9**, 344.

4) Berl. Ber. **9**, 78; Bull. soc. chim. **26**, 450.

Wendet man für ein bestimmtes Gewicht trockener Oxalsäure gleiche Quantitäten von Propyl- und Isopropylalkohol an, so erhält man von dem Isopropylester bedeutend weniger als von dem normalen Propylester Sdp. 209°, so dass die Verfasser hierin eine Trennungsmethode von Propyl- und Isopropylalkohol finden [1]).

Versuche zur Ernährung von Pflanzen durch Oxalsäure, Weinsäure oder Glycerin, sowie Bernsteinsäure (die Säuren wurden als Salze, sogar als unlösliche Salze angewendet) bei Ausschluss atmosphärischer Kohlensäure oder in stets kohlensäurefreier Atmosphäre führten A. Stutzer [2]) zu einigen Ansichten über die Bildung der Kohlehydrate in den Pflanzen, deren eine dahin geht, dass »die Oxalsäure kein Uebergangsglied der atmosphärischen Kohlensäure zu den Kohlehydraten« sei, deren andere sagt, »dass Carboxylgruppen indirect durch vorherige Oxydation, alkoholische Gruppen dagegen direct zur Stoffbildung in der chlorophylhaltigen, belichteten Pflanze verwendet werden können.«

Bernsteinsäure. Ueber ihr Vorkommen in unreifen Trauben berichten Heinrich Brunner und Rudolf Brandenburg [3]). Verhalten gegen $SbCl^5$ siehe pag. 107. Sidney Lupton [4]) glaubt die Schwerlöslichkeit von bernsteinsaurem Uran oder Kobalt zum Nachweiss dieser Säure benutzen zu können. Beiträge zur Geschichte der Bernsteinsäure und ihrer Derivate lieferte M. F. Bourgoin [5]).

Mono- und Dibrombernsteinsäure hat A. Orlowski durch Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure bei Abwesenheit von Wasser dargestellt [6]).

Monobrombernsteinsäure in wässeriger Lösung drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, scheidet nach dem Erkalten einen weissen krystallinischen Niederschlag von reiner Fumarsäure ab und die Lösung enthält nur mehr geringe Mengen von unzersetzter Monobrombernsteinsäure. (R. Fittig und L. Dorn [7]).) Die Darstellung der Monobrombernsteinsäure siehe Fumarsäure.

Isobernsteinsäure. Um dieselbe zu erhalten, hat M. Schmöger zunächst durch Destillation von gährungsmilchsaurem Calcium mit PCl^5 Chlorpropionylchlorid dargestellt, dieses durch Eintragen in Alkohol in den Ester umgewandelt und dem Monochlorpropionsäureäthylester mittelst CNK in das Cyanür und dieses wieder durch

1) Compt. rend. **83**, 688; Berl. Ber. **9**, 1609.
2) Berl. Ber. **9**, 1395.
3) Berl. Ber. **9**, 982.
4) Ch. News. **33**, 90.
5) Compt. rend. **82**, 723; Jahrester. f. r. Ch. 1873, 168; 1874, 224; 230.
6) Berl. Ber. **9**, 1604.
7) Berl. Ber. **9**, 1192; Dissertation, Tübingen 1876.

KOH in die Isobernsteinsäure übergeführt. Dieselbe lässt sich mit grosser Leichtigkeit in Monobromisobernsteinsäure überführen [1]).

Ueber isomere Brenzweinsäuren. W. Markownikoff [2]).

Normale Brenzweinsäure (Trimethendicarbonsäure) hat Reboul [3]) aus Trimethendibromür durch Behandeln mit CNK und nachherigem Verseifen des Dicyanids dargestellt. Dieselbe krystallisirt in Blättchen des klinorhombischen Systems, schmilzt bei 97° und siedet unzersetzt bei 299°. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das krystallinische Bariumsalz, $C^5H^6O^4Ba + 5H^2O$ verliert sein Wasser bei 135°, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zinksalz, $C^5H^6O^4Zn$, wasserfreie feine Nadeln, wenig löslich. Kupfersalz, $C^5H^6O^4Cu + \frac{1}{2}H^2O$, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Warzen von sehr schöner grüner Farbe. Bleisalz, $C^5H^6O^4Pb + H^2O$, weisses, krystallinisches Pulver. Silbersalz, $C^5H^6O^4Ag^2$, feine verfilzte Nadeln, welche sich am Lichte schwärzen. Neutrales Natriumsalz, $C^5H^6O^4Na^2$, bei 150° Schmp. lösliche schlecht ausgebildete Tafeln. Saures Natriumsalz, $C^5H^7O^4Na + 2H^2O$, lange an der Luft verwitternde Prismen. Aethylester, $C^5H^6O^4(C^2H^5)^2$, farblose bei 237° siedende Flüssigkeit. Chlorid, $C^5H^6O^2Cl^2$, farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche unter theilweiser Zersetzung bei 216° siedet.

Auf dieselbe Weise wie Reboul hat auch J. Lermontoff die normale Brenzweinsäure dargestellt. Dieselbe ist wie Markownikoff vermuthet, identisch mit der von Dittmar aus Glutansäure erhaltenen Desoxyglutansäure [4]). Nach Markownikoff [5]) siedet die aus Glutansäure erhaltene Säure bei 302°, die synthetisch dargestellte bei 215°. Die erstere schmilzt nach der Destillation bei 91°, zeigt aber nach dem Umkrystalliren aus Wasser wieder den ursprünglichen Schmelzpunkt 97°. M. beschreibt ferner noch einige Salze der normalen Brenzweinsäure. Das Calciumsalz, $C^5H^6O^4Ca + 2H^2O$, krystallisirt in sternförmig vereinigten dünnen Nadeln, ist leichter in kaltem als in heissem Wasser löslich und verliert sein Krystallwasser bei 170°. Wird die wässerige Lösung des Magnesiumsalzes mit Alkohol versetzt, so scheidet sich das Salz als weisses Pulver ab. Aus der heissen Lösung in verdünntem Alkohol erhält man beim Erkalten kleine nadelförmige Krystalle. Das Zinksalz löst sich bei 18° in 102 Thln. Wasser, noch weniger in heissem Wasser.

---

1) J. pr. Ch. **14,** 83.
2) Ann. Ch. **182,** 324.
3) Bull. soc. chim. **25,** 386; Compt. rend. **82,** 1502.
4) Berl. Ber. **9,** 1339.
5) Ann. Ch. **182,** 341; Berl. Ber. **9,** 787; 1440.

Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure), $COOH_CH^2_CH(CH^3)_COOH$, wurde von A. Lebedeff[1]) nach den Angaben von Simpson[2]) durch Erhitzen von Propylencyanür mit rauchender Salzsäure in geschlossenen Röhren bei 100° erhalten. Sie schmilzt bei 112°. Das neutrale Ammonsalz bildet in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, die in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur schwer, beim Erwärmen leicht löslich sind. Eine Mischung der Lösungen von neutralem Ammonsalz und Chlorcalcium bleibt vollständig klar, setzt aber sogleich Krystalle ab, wenn sie mit einem Glasstabe umgerührt wird. Das Calciumsalz enthält $2H^2O$, welche es bei 160° verliert. Sowohl die auf diese Weise als auch die aus Weinsäure dargestellte Brenzweinsänre verliert bei längerem vorsichtigen Erhitzen auf 200° Wasser und liefert. **Brenzweinsäure-Anhydrid.** Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, schmeckt zuerst süsslich, dann sauer, ist schwerer als Wasser und verbindet sich damit nur langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Sdp. 244,9°.

Aethylmalonsäure (α-Isopyroweinsäure), $C^2H^5_CH=(COOH)^2$ hat W. Markownikoff[3]) neben α-Oxybuttersäure durch Erhitzen von α-Cyanbuttersäure mit HCl oder besser mit Kalilauge erhalten. Sie bildet bei langsamer Krystallisation lange rhombische Prismen, bei beschleunigter Krystallisation federartige Aggregate, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Säure schmilzt bei 111,5° und zersetzt sich gegen 160°, sehr rasch bei 170° in CO^2 und Buttersäure, unterscheidet sich dadurch sowohl von der gewöhnlichen Brenzweinsäure als auch von Dimethylmalonsäure, welche letztere, obgleich sie bei derselben Temperatur zerfällt, doch immer theilweise sublimirt. Das Kaliumsalz bildet kleine in Wasser leicht, in Alkohol unlösliche Krystalle. Das Natriumsalz scheidet sich aus concentrirten Lösungen in körnigen Massen ab, verwittert an der Luft, ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Das Zinksalz durch Sättigen der Säure mit $ZnCO^3$ erhalten, löst sich schwer in kaltem und heissem Wasser, 1 Thl. löst sich in 456 Thln. Wasser. Es bildet beim Eindampfen Krystallpulver von sechsseitigen oder quadratischen Tafeln und verliert bei 100° nichts an seinem Gewicht. Es enthält $2\frac{1}{2}H^2O$. Bei höherer Temperatur entweicht das Krystallwasser, bei 150° fängt es an sich zu zersetzen unter Ausscheidung von Wasser und Bildung von CO^2 und Buttersäure. Das Bleisalz erhält man in Form eines Niederschlages beim Vermischen der Natronsalzlösung mit einer solchen von Bleiace-

1) Ann. Ch. **182**, 327.
2) Ann. Ch. **121**, 164.
3) Ann. Ch. **182**, 329.

tat. Der Aethylester ist eine farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, Sdp. 199 bis 201°. Wird derselbe bis auf 350° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so tritt eine theilweise Zersetzung ein und es bildet sich Buttersäure und Buttersäureester.

Dimethylmalonsäure (β-Isopyroweinsäure), $(CH^3)^2{=}C{=}(COOH)^2$, wurde von Markownikoff [1]) neben Oxyisobuttersäure aus Bromisobuttersäureäthylester vermittelst CNK dargestellt. Sie krystallisirt in durchsichtigen, vierseitigen, in Alkohol schwer löslichen Prismen. In Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, jedoch schwerer als ihre Isomere. Gegen 120° sublimirt sie in weissen Nadeln, gegen 170° fängt sie an zu schmelzen und zugleich zu zerfallen in CO^2 und Isobuttersäure. Oxydationsmittel wirken sehr schwach auf die Säure ein. Das Natriumsalz krystallisirt in verwitternden kleinen Nadeln, leicht löslich in Wasser. Das Bariumsalz löst sich etwas schwerer und krystallisirt in dünnen sternförmig vereinigten Nadeln. Das Calciumsalz, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, scheidet sich beim Erwärmen der Lösung aus. Das Magnesiumsalz ist leicht löslich in Wasser und gibt beim Eindampfen eine strahlig krystallinische Masse. Das Zinksalz wird durch Sättigung der Säure mit $ZnCO^3$ erhalten. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 106 Theilen Wasser und scheidet sich beim Eindampfen in Warzen aus. Bei 150° erleidet es eine Zersetzung die analag ist wie bei dem Zinksalz der Aethylmalonsäure. Das Bleisalz fällt als weisser Niederschlag aus der Lösung des Natriumsalzes durch Bleiacetat. Das Silbersalz in kaltem und heissem Wasser unlöslich, bildet kleine nadelförmige Krystalle, die sich auch in kockendem Wasser nicht verändern.

Citramonobrombrenzweinsäure entsteht sehr leicht wenn man Citraconsäure oder Citraconsäure-Anhydrid in rauchender Bromwasserstoffsäure löst und einige Tage in gut verschlossenen Gefässen bei niedriger Temperatur stehen lässt. Die sich abscheidende Säure lässt sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren, schmilzt bei 148° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Bei mehrstündigem Kochen mit Wasser oder besser mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium liefert sie neben Bromwasserstoff, Kohlensäure und einer kleinen Menge Mesaconsäure Methacrylsäure, die sich auf diese Weise sehr bequem darstellen lässt. R. Fittig und L. Landolt [2]).

Die gleiche Säure entsteht auch bei längerem Erhitzen von

1) Ann. Ch. **182**, 336; Jahresber. f. r. Ch. 1873, 158.
2) Berl. Ber. **9**, 1193.

Mesaconsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100 bis 140°. R. Fittig und L. Landolt [1]).

Itamonobrombrenzweinsäure. Itaconsäure löst sich zwar nicht in rauchender Bromwasserstoffsäure auf, liefert aber doch einige Tage damit in Berührung als Additionsproduct die gebromte Säure. Aus Wasser krysallisirt dieselbe in Krystallen, die dem monoklinen System angehören, schmilzt bei 137° und wird beim Kochen ihrer Lösung in kohlensaurem Natrum zersetzt. R. Fittig und L. Landolt [2]).

Sebacinsäurealkylester. E. Neison [3]) beschreibt die Methoden, welche er zur Darstellung dieser Verbindungen angewendet hat und die Eigenschaften der Letzteren. Sebacinsäuremethylester, $C^8H^{16}(COOCH^3)^2$, schmilzt bei 38° und siedet zum grössten Theil unverändert bei 287 bis 289°. Sebacinsäureäthylester ist ein farbloses Oel, welches bei —1,5° fest wird und zwischen 307 bis 308° siedet. Sein spec. Gewicht ist 0,965 bei 16°. Der saure Ester, welcher bei 10° erstarrt, ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Sebacinsäureamylester ist eine ölige zwischen 360 bis 380° übergehende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein spec. Gewicht ist 0,951 bei 18°. Der nebenbei entstehende saure Ester erstarrt bei 10° und zersetzt sich bei 325° in Sebacinsäure und neutralen Ester. Ueber das Kobaltsalz der Sebacinsäure berichtet Derselbe [4]).

Maleïnsäure und Maleïnsäure-Anhydrid lösen sich in rauchender Bromwasserstoffsäure auf unter Bildung von Fumarsäure und Monobrombernsteinsäure, Schmp. 159°. **Fumarsäure** wird beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° rasch und vollständig in Monobrombernsteinsäure übergeführt, so dass dies die beste Darstellungsmethode der Letzteren ist. R. Fittig und L. Dorn [5]).

Itaconsäure und Citraconsäure verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff, während **Mesaconsäure** erst bei längerem Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100 bis 140° ein Additionsproduct liefert. R. Fittig und L. Landolt [6]).

Citraconsäure-Anhydrid [7]) lässt sich unter gewöhnlichem Luftdruck nicht ohne Zersetzung destilliren. Das Thermometer bleibt

---

1) Berl. Ber. **9**, 1192.
2) Berl. Ber. **9**, 1192.
3) Ch. Soc. J. **14**, 314.
4) Ch. Soc. J. **14**, 325; Jahresb. f. r. Ch. 1874, 229.
5) Berl. Ber. **9**, 121; 1191; Dissertation Tübingen 1876.
6) Berl. Ber. **9**, 1192.
7) Berl. Ber. **9**, 1189.

bei 213 bis 214° constant aber dabei findet fortwährende Entwicklung von Kohlensäure statt, der Inhalt des Destillationsgefässes färbt sich dunkler, es destillirt ein braunes Oel über und bei 300° bleibt eine reichliche Menge einer kohligen Masse zurück. Diese Erscheinungen zeigen sich bei jedesmaliger Destillation. Aus dem zwischen 220 bis 270° übergehenden Oel lässt sich durch Destillation mit Wasser, Auflösen des Destillats in Ammoniak und Kochen mit Chlorcalcium xeronsaures Calcium darstellen (siehe Xeronsäure). (R. Fittig.)

Methacrylsäure[1]). Ihre Darstellung siehe Citrabrombrenzweinsäure. Ludwig Paul.

Brenzcitronensäuren. W. Markownikoff hält die Mesaconsäure für ein Polymeres der Citraconsäure [2]). Ueber Brenzcitronensäuren siehe auch C. Böttinger [3]).

Xeronsäure oder Dimethacrylsäure, $COOH_C(CH^3)_CH^2_CH^2_C(CH^3)_COOH$, hat R. Fittig[4]) gemeinschaftlich mit Prehn und später mit Ludwig Paul [5]) als ein bisher noch nicht beobachtetes Zersetzungsproduct des Citraconsäure-Anhydrids erkannt. Das durch zwei- oder dreimalige Destillation gereinigte Citraconsäure-Anhydrid löst sich nicht vollständig in Wasser, es hinterbleiben einige dunkelgefärbte Oeltröpfchen, die nach einmaliger Destillation mit Wasserdämpfen beim Erwärmen mit Wasser- und Kalkspathpulver ein schwer lösliches Calciumsalz geben, welchem die Formel, $C^8H^{10}O^4Ca + H^2O$ zukommt. Es ist sehr beständig und wird erst bei 140° wasserfrei. Beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure und gelindem Erwärmen scheidet sich ein Oel ab, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, für sich destillirt bei 242° ohne Zersetzung siedet und bei —18° noch flüssig ist. Die Analysen ergaben für diese Verbindung die Formel $C^8H^{10}O^3$. Es lässt sich also die Xeronsäure nicht isoliren, sondern geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihr Anhydrid über. Dasselbe löst sich beim Schütteln mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Natrium in der Kälte nur wenig, leichter dagegen beim Erwärmen, in verdünntem Ammoniak löst es sich rascher. — Die verdünnte, durch Abdampfen neutral gemachte Lösung des Anhydrids in Ammoniak gibt beim Erwärmen mit Chlorcalcium einen weissen Niederschlag, ebenso mit Chlorbarium und salpetersaurem Silber. Xeronsaures Barium hat die Zusammensetzung $C^8H^{10}O^4Ba + \frac{1}{2}H^2O$, verliert erst bei 140° Wasser und kann dann ohne Veränderung auf 180° erwärmt werden. Xeronsaures

1) Berl. Ber. **9,** 1193; Dissertation Tübingen 1876.
2) Berl. Ber. **9,** 1440.
3) Berl. Ber. **9,** 1821.
4) Berl. Ber. **9,** 116 und 1189; Jahresb. f. r. Ch. 1875, 157.
5) Dissertation, Tübingen 1876.

Silber, $C^8H^{10}O^4Ag^2$, ist wasserfrei und verändert sich nicht weder am Lichte, noch beim Kochen mit Wasser noch beim Erhitzen auf 100°.

Dreiatomige Säuren.

Glycerinsäure. Darstellung. (E. Mulder [1])). Garzarolli-Thurnlak hat einige Salze der Glycerinsäure dargestellt. Glycerinsaures Kupfer erhielt er, indem er eine kochende Lösung von glycerinsaurem Blei mit einer äquivalenten Menge Kupfervitriollösung versetzte. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich. Bei anhaltendem Erhitzen einer mässig verdünnten Lösung zersetzt es sich unter Abscheidung von Kupferoxydul. Glycerinsaures Mangan auf analoge Weise dargestellt, bildet kleine, glänzende, harte Krystalle, die in kaltem Wasser und auch in verdünntem Alkohol löslich sind. Es enthält drei Moleküle Krystallwasser. Beim Erhitzen auf 100° oder über Schwefelsäure verliert es ein Molekül H^2O, bei gesteigerter Temperatur färbt es sich pfirsichblüthroth und hat dann die Zusammensetzung, $C^6H^{10}O^8Mn + \frac{1}{2}H^2O$. Glycerinsaures Strontium ist in Alkohol und kaltem Wasser fast nicht, in heissem Wasser leicht löslich. Glycerinsaures Magnesium, $C^6H^{10}O^8Mg + 3H^2O$, wird in sternförmig gruppirten Kryställchen erhalten, die an der Luft verwittern [2]).

Dialdan, $CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CHO$ [3]), entsteht bei der Darstellung des Aldols und zwar um so reichlicher, je länger die Berührung der verdünnten Salzsäure mit dem Aldehyd andauert. Wird die in Folge dessen dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Natriumcarbonat neutralisirt, so sondert sich ein schwarzes Oel ab, aus dem sich nachdem es von der wässrigen Schicht getrennt ist, eine halbfeste, bräunlichgelbe, warzenförmige Masse absetzt. Dieselbe wird durch Pressen zwischen Filtrirpapier von den öligen Partien befreit und längere Zeit mit Wasser gekocht. Sie schmilzt darin und bildet grosse ölige Tropfen die sich allmählig in siedendem Wasser lösen und beim Erkalten krystallisiren. Das Dialdan schmilzt bei 139—140°, ist leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger in Aether und kann im Vacuum destillirt werden. Es nimmt in wässriger Lösung mit Natriumamalgam in Berührung Wasserstoff auf und bildet eine klebrige, fast geruchlose, schwach bitter schmeckende Masse, welche in Wasser und Alkohol

---

1) Berl. Ber. **9,** 1902.
2) Ann. Ch. **182,** 190.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 151.

löslich ist und zwischen 185 und 195° bei 30 Mm. Druck destillirt. Silbersalze werden durch Dialdan reducirt. (A. Wurtz [1]).)

Dialdansäure [2]), $CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}COOH$, ein mit der Korksäure isomerer Körper, ist das Oxydationsproduct von Dialdan. Das Kalium- und ebenso das Natriumsalz, $C^8H^{13}O^4K$, $C^8H^{13}O^4Na$, sind in siedendem Alkohol leicht löslich und scheiden sich beim Abkühlen in durchscheinenden Krystallen ab. Das Bariumsalz ist nicht krystallinisch; aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether als Pulver gefällt. Das Calciumsalz, $(C^8H^{13}O^4)^2Ca$, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und scheidet sich daraus beim Verdunsten als eine verworren krystallinische Masse ab. Die Lösung des Zinksalzes hinterlässt beim Abdampfen eine syrupartige Masse, die an der Luft zu einem weissen, festen Rückstand eintrocknet. Das Silbersalz ist in absolutem Alkohol fast unlöslich, aus siedendem Wasser scheidet es sich beim Erkalten in Form von krystallinischen Schüppchen ab. A. Wurtz [3]).

Optisch inactive **Aepfelsäure** hat F. Loidl [4]) durch 56stündiges Erhitzen von Fumarsäure mit wässriger Natronlauge auf 100° erhalten. Die entstandene Aepfelsäure wurde in Form ihres wasserfreien, neutralen Calciumsalzes nachgewiesen. An diese Untersuchung knüpft E. Linnemann [5]) theoretische Speculationen über die Constitution der Fumar- und Maleïnsäure, auf welche hierdurch verwiesen sei.

Isoäpfelsäure, $CH^3\text{-}COH{=}(COOH)^2$, bildet sich beim vorsichtigen Erwärmen von Monobromisobernsteinsäure mit Silberoxyd in wässriger Lösung. Die aus dem Bleisalz freigemachte Säure bildet monokline Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Sie beginnt bei 100° zu schmelzen und sich unter Gasentwicklung zu zersetzen. Nach vorläufigen Versuchen scheint sie keine krystallinischen Salze zu bilden. Beim Erhitzen der Säure auf 160° bilden sich Gährungsmilchsäure und Kohlensäure. M. Schmöger [6]).

Optisch active Aepfelsäure. Die aus rechtsdrehender Weinsäure mittels JH dargestellte Aepfelsäure besitzt das Rotationsvermögen +3°,157 eine Zahl von gleicher Grösse, aber entgegengesetzten Zeichen wie das Rotationsvermögen der Aepfelsäure aus Vogelbeeren —3°,299. Die aus Traubensäure durch Reduktion erhaltene Aepfelsäure ist optisch inaktiv. Das saure Ammonsalz der rechtsdrehenden Aepfelsäure besitzt das Rotationsvermögen +7°,912. Das entsprechende Ammonsalz der linksdrehenden Aepfelsäure, wel-

1) Compt. rend. **83**, 1259.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 151.
3) Compt. rend. **83**, 1262.
4) Wien. Ber. **74**, II, 82; Berl. Ber. **9**, 925.
5) Wien. Ber. **74**, II, 83.
6) J. pr. Ch. **14**, 83.

ches entweder direkt oder durch genaue Zersetzung des sauren Calciumsalzes durch oxalsaures Ammon dargestellt wurde, zeigt eine schwächere Drehung, —5°,939. Wird dagegen das saure Calciumsalz derselben Säure durch Ammoniak zuerst neutralisirt und dann das Calcium genau mit Oxalsäure ausgefällt, so zeigt das so dargestellte Ammonsalz ein Rotationsvermögen —7°,816 von derselben Grösse, aber entgegengesetztem Zeichen, wie für das saure Ammonsalz der rechtsdrehenden Säure gefunden wurde.

Diese Erscheinung kann auf die Existenz zweier verschiedener Ammonsalze zurückgeführt und durch folgende Formeln veranschaulicht werden: $COOH_CH^2_CHOH_COONH^4$ und $COOH_CHOH_CH^2_COONH^4$. J. W. Bremer[1]).

Oxypyroweinsäure $COOH_CH^2_COH\langle{}^{CH^3}_{COOH}$. E. Demarçay[2]) hat durch Addition von Blausäure zu Acetessigester und nachherigem Erwärmen mit ClH einen ziemlich farblosen dicken Syrup erhalten, den er, ohne eine Analyse davon zu machen, für eine Oxypyroweinsäure (Citramalsäure) hält. Erhitzt man die mit Barytwasser neutralisirte Lösung dieser Säure zum Sieden, so tritt lebhafte Kohlensäureentwicklung ein, während sich $BaCO^3$ abscheidet. In Lösung bleibt ein nicht krystallisirbares Salz, aus welchem durch Salzsäure eine in Aether lösliche beim Eindampfen im Vacuum krystallisirende Säure abgeschieden werden kann. Dieselbe ist nach ihren Eigenschaften identisch mit der Acetonsäure von Markownikoff. Beim Destilliren beginnt die Oxypyroweinsäure bei 75° zu sieden. Der Siedepunkt steigt rasch und bleibt längere Zeit zwischen 214 und 220° stehen. Hierbei entwickeln sich Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die zuerst übergehenden Antheile enthalten Wasser und Isopropylalkohol. Das bei 210 bis 220° übergehende Produkt besteht der Hauptsache nach aus Citraconsäure-Anhydrid gemischt mit Citraconsäurepropylester.

Glutansäure (Hydroxytrimethendicarbonsäure) $COOH_CH^2_CH^2_CHOH_COOH$, wird nach A. Markownikoff am besten aus Chlorwasserstoffglutaminsäure und der entsprechenden Menge Kaliumnitritlösung dargestellt. Sie ist äusserst leicht löslich in Wasser, schmilzt bei 72° und erstarrt nach dem Erkalten nicht wieder. Sie scheint, wenigstens mit Zn und Mg, zwei Reihen von neutralen Salzen, von denen die eine leichter, die andere schwerer löslich ist, zu bilden. Für sich erhitzt, gibt sie nicht eine der Itaconsäureformel entsprechende ungesättigte Säure, sondern ein Anhydrid, das durch

1) Bull. soc. chim. **25,** 6; Berl. Ber. **8,** 1594; Jahresb. f. r. Ch. 1875, 170.

2) Compt. rend. **82,** 1337.

Wasseraufnahme wieder in Glutansäure übergeht. Für die übrigen hiemit isomeren Säuren gibt M. Strukturformeln, auf welche verwiesen sei. Die Mesamalsäure hält M. für identisch mit Citramalsäure [1]).

Terebinsäure. Ueber Bildung, Eigenschaften und Verhalten berichtet Bertram Mielck [2]).

Aconitsäure kommt in den Blättern von Adonis vernalis vor (F. Linderose [3]). Um sie in grösserer Menge darzustellen, erhitzte P. Hunaeus [4]) Citronensäure im Paraffinbade auf 140° und leitete Salzsäure durch. Nach eintägigem Einleiten löste er in wenig Wasser, dampfte zur Trockne ein und verfuhr wie Pawollick [5]). Sabanejeff [6]) hat eine Verbindung dieser Säure mit BrH dargestellt, aus welcher bei Einwirkung von Silberoxyd eine dem Anschein nach isomere Citronensäure entsteht.

Aethenyltricarbonsäure, $COOH_CH^2_CH=(COOH)^2$, Monobrombernsteinsäureäthylester, eine nicht ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit von angenehmem obstartigem Geruch, liefert mit CNK einen öligen, nach Zwiebeln riechenden Ester, der durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge die Aethenyltricarbonsäure liefert A. Orlowski [7])

Vier- und mehratomige Säuren.

Weinsäure. Ueber die Bestimmung der Weinsäure berichtet R. Warington [8]); über die Zersetzung bei der trockenen Destillation C. Böttinger [9]). Verhalten gegen $SbCl^5$ siehe pag. 107.

Weinsäure oder weinsaure Salze können dadurch nachgewiesen werden, dass man eine kleine Quantität ihrer wässerigen Lösung zu einer sehr verdünnten Lösung von Eisenvitriol bringt und dann ein paar Tropfen Chlorwasser oder Wasserstoffhyperoxyd und schliesslich einen Ueberschuss von Pottasche oder Soda hinzufügt, worauf man eine schöne violette Färbung erhält. Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure und Citronensäure geben diese Reaktion nicht. J. H. Fenton [10]).

---

1) Berl. Ber. **9**, 1440; Ann. Ch. **182**, 347.
2) Ann. Ch. **180**, 45; Jahresber. f. r. Ch. 1874, 232; 440.
3) Berl. Ber. **9**, 1441; Ann. Ch. **182**, 365.
4) Berl. Ber. **9**, 1751.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 172.
6) Berl. Ber. **9**, 1603.
7) Berl. Ber. **9**, 1604.
8) Ch. Soc. J. [2], **13**, 923; N. Rep. Ph. **25**, 69; 136; Monit. scient. [3], **6**, 561.
9) Berl. Ber. **9**, 670.
10) Ch. News. **33**, 190.

Ueber die Zusammensetzung der Citronensäure. E. Fleischer [1]).

Citronensäuretrimethylester wurde von P. Hunaeus [2]) durch Sättigung einer warmen Lösung von Citronensäure in Methylalkohol mit Salzsäuregas erhalten. Beim Erkalten scheidet er sich neben den beiden gleichzeitig entstandenen sauren Estern in harten, dem Milchzucker ähnlichen Krusten ab. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich der Ester in wohlausgebildeten triklinen Krystallen aus, die bei 79° schmelzen und bei 283 bis 287° unter theilweiser Zersetzung in Wasser und Aconitsäuretrimethylester (Siedepunkt 270 bis 273°) sieden. Beim Erhitzen des Esters mit Acetylchlorür entsteht Acetylcitronensäuretrimethylester, eine farblose, bei 280 bis 282° siedende Flüssigkeit. Ein Molekül PCl^5 mit einem Molekül Citronensäuretrimethylester in der Kälte zusammengebracht, liefert ein farbloses, dickflüssiges, in Aether lösliches Oel, das beim Erwärmen HCl abspaltet, und Aconitsäuremethylester liefert. Die Versuche der Darstellung von Aethylcitronensäuremethylester waren ohne Erfolg.

Dehydroschleimsäure, $C^6H^4O^5$, nennen R. Fittig u. R. Heinzelmann eine Säure, die sie erhielten, als sie Schleimsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Röhren im Wasserbade erhitzten. Die Dehydroschleimsäure ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich, krystallisirt aus Wasser in prachtvollen, langen, seideglänzenden Nadeln, aus Alkohol, worin sie ebenfalls schwer löslich ist, in Blättern. Das Bariumsalz, $C^6H^2O^5Ba + 2\frac{1}{2}H^2O$, krystallisirt in schönen, glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich. Das Calciumsalz, $C^6H^2O^5Ca + 3H^2O$, bildet farblose Blättchen oder kleine, durchsichtige Nadeln, die leicht verwittern. Das Silbersalz, $C^6H^2O^5Ag^2$, ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Der Aethyläther, $C^6H^2O^5(C^2H^5)^2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, rhombischen Säulen. Schmp. 47°. Er bleibt beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid unverändert. Durch nascirenden Wasserstoff wird die Dehydroschleimsäure in eine bei 140° schmelzende Säure umgewandelt; beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt die Dehydroschleimsäure, beim Destilliren spaltet sie sich in Kohlensäure und Brenzschleimsäure [3]).

---

1) Arch. Pharm. [3], **9**, 320.
2) Berl. Ber. **9**, 1749.
3) Berl. Ber. **9**, 1198.

Ketonsäuren.

Brenztraubensäure. C. Böttinger publicirt eine Reihe von vorläufigen Mittheilungen über das Verhalten dieser Säure gegen verschiedene Agentien [1]). So soll durch H^2S daraus Schwefelmilchsäure (nach der ersten Mittheilung Sulfobrenztraubensäure), durch Reduktion Milchsäure und Dimethylweinsäure entstehen. Ferner berichtet B. über die Condensationen der Brenztraubensäure, und über Addition von CNH zu dieser Säure.

Acetessigsäureäthylester. Ueber seine Darstellung berichten A. Oppenheim u. H. Precht [2]). Im Verein mit O. Emmerling fand Ersterer, dass durch eine sehr verdünnte Lösung von übermangansaurem Kalium der Acetessigester in Essigsäure und Oxalsäure gespalten wird. Schon nach kurzem Erhitzen mit Anilin erleidet der Acetessigester eine Spaltung in Aceton, Alkohol und Diphenylharnstoff [3]).

Acetessigsäureisobutylester wird durch Einwirkung von Natrium auf Isobutylacetat erhalten. Er stellt eine wasserhelle, schwach nach Fenchel riechende Flüssigkeit dar. Siedepunkt 203°, spec. Gewicht 0,979 bei 0°. A. Oppenheim und O. Emmerling.

Isopropylacetessigester, $CH^3{-}CO{-}CH\langle{}^{CH=(CH^3)^2}_{COOC^2H^5}$, durch Einwirkung von Isopropyljodür auf Natracetessigester von Eug. Demarçay dargestellt, siedet bei 200° unter 758 Mm., er färbt $FeCl^3$ rothviolett. Brom reagirt heftig auf den Ester und die Einwirkung muss durch Abkühlen gemässigt werden. Lässt man gleich viel Moleküle beider Substanzen aufeinander wirken und verseift das ölige Product mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man einen in langgestreckten rechtwinkligen Tafeln krystallisirenden Körper, der bei 121° schmilzt und gegen 260° unter theilweiser Zersetzung siedet. Er ist saurer Natur, ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich und besitzt die Zusammensetzung der Angelikasäure, $C^5H^8O^2$, aber sein hoher Siedepunkt bringt E. D. auf den Gedanken, es könnte das Anhydrid einer Oxyvaleriansäure sein. Lässt man 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Isopropylacetessigester einwirken und behandelt das Produkt mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man eine schwer zu reinigende krystallinische Säure, die bei 184° schmilzt und zwischen 270 und 280° unter Zersetzung siedet. Das

1) Berl. Ber. 9, 404; 803; 836; 1061; 1621; 1821.
2) Berl. Ber. 9, 318; Jahresber. f. r. Ch. 1875, 165.
3) Berl. Ber. 9, 1098.
4) Berl. Ber. 9, 1096.

ölige Destillat verwandelt sich in Berührung mit Wasser wieder in die ursprüngliche Säure. Die Analyse ergab die Formel einer Oxyvaleriansäure [1]).

Dehydracetsäure [2]), $C^8H^8O^4$, bildet sich neben Aceton und Alkohol beim Hindurchleiten von Acetessigester durch erhitzte mit Bimsstein gefüllte Röhren. Sie siedet unter theilweiser Verkohlung, mit Eisenchlorid gibt sie eine gelbe, im concentrirten Zustande orangerothe Färbung. Durch concentrirte Salzsäure, Schwefelsäure, ja selbst Salpetersäure wird sie nicht verändert, dagegen liefert sie beim Erwärmen mit Alkalien Kohlensäure, Aceton und Essigsäure. Dehydracetsäuremethylester aus dem Silbersalz dargestellt bildet gelbe vierseitige Prismen, die bei 91° schmelzen. Der Aethylester zeigt beinahe denselben Schmelzpunkt und wird durch Eindampfen seiner Lösung in alkoholischem Ammoniak in das Amid, $C^8H^7O^3NH^2$, übergeführt, das bei 208,5° schmilzt. Das Anilid entsteht beim Erwärmen der Säure mit Anilin und bildet feine weisse Nadeln, löslich in Alkohol und Aether, Schmelzpunkt 115°. Dehydracetchlorid, $C^8H^6O^2Cl^2$, wird durch Einwirkung von PCl^5 auf in Phosphoroxychlorid gelöste Dehydracetsäure erhalten und durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge und Destilliren mit Wasserdämpfen gereinigt. Schmelzpunkt 101°. Monochlordehydracetsäure, $C^8H^7ClO^4$, erhält man durch halbstündiges Einleiten von Chlor in eine Lösung von D. in Chloroform als klein krystallisirte in Alkohol lösliche bei 93° schmelzende Nadeln. Monobromdehydracetsäure, $C^8H^7BrO^4$, entsteht durch Erwärmen der Lösung von D. in Chloroform mit Brom auf 30 bis 40°. Sie bildet gelbliche Krystallkörner, die bei 134° schmelzen. Mit nascirendem Wasserstoff gibt sie eine bei 187° schmelzende krystallinische Substanz. A. Oppenheim und H. Precht [3]).

Succinylsuccinsäureester, $\begin{matrix} CH^2\text{–}CO\text{–}CH\text{–}COOC^2H^5 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2\text{–}CO\text{–}CH\text{–}COOC^2H^5 \end{matrix}$, wurde von Ira Remsen [4]) auf sein Verhalten zu Phosphorpentachlorid geprüft. Es bildet sich ein flüssiges Chlorid, welches durch Wasser zersetzt wird und dabei eine neue Säure liefert, die aber von J. R. nicht weiter untersucht wurde.

---

1) Compt. rend. **83**, 449; Berl. Ber. **9**, 1447.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 220.

3) Berl. Ber. **9**, 323; 1099.

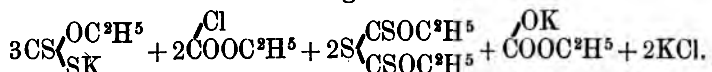
4) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 171; Berl. Ber. **9**, 8.

Anhang.

Xanthogensaures Kalium als Mittel zur quantitativen Bestimmunng von Schwefelkohlenstoff, Kupfersalzen und Aetzalkalien auch bei Gegenwart der Alkalicarbonate und Sulfoverbindungen. E. A. Grete [1]).

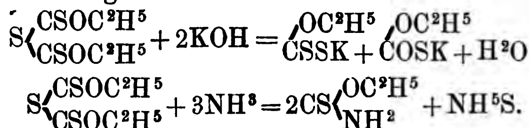
Xanthogensaureäthyläthylenester, $\begin{matrix} CH^2\text{-}S\text{-}CSOC^2H^5 \\ | \\ CH^2\text{-}S\text{-}CSOC^2H^5 \end{matrix}$, durch Einwirkung von Aethylenbromid auf xanthogensaures Kalium erhalten, bildet sehr schöne, stark lichtbrechende Krystalle, Schmp. 42°, löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Durch Zersetzung mit Kaliumalkoholat entsteht daraus Aethylenoxyd, Wasser und xanthogensaures Kalium, durch alkoholisches Ammoniak, Xanthogenamid und Aethylenmercaptan. H. Welde [2]).

Disulfodicarbonthionsäureäthylester, $S{=}(CS\text{-}OC^2H^5)^2$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf xanthogensaures Kalium nach der Gleichung:



$$3CS\langle{}^{OC^2H^5}_{SK} + 2CO\langle{}^{Cl}_{OC^2H^5} + 2S\langle{}^{CSOC^2H^5}_{CSOC^2H^5} + CO\langle{}^{OK}_{OC^2H^5} + 2KCl.$$

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet der Ester eine in prachtvoll gelben Nadeln krystallisirende Verbindung. Schmp. 55°. Die Zersetzungen des Esters durch Kalihydrat und durch Ammoniak verlaufen nach folgenden Gleichungen:



$$S\langle{}^{CSOC^2H^5}_{CSOC^2H^5} + 2KOH = CS\langle{}^{OC^2H^5}_{SK} + CO\langle{}^{OC^2H^5}_{SK} + H^2O$$

$$S\langle{}^{CSOC^2H^5}_{CSOC^2H^5} + 3NH^3 = 2CS\langle{}^{OC^2H^5}_{NH^2} + NH^5S.$$

H. Welde [3]).

Amine, Phosphine, Arsine.

Ammoniumverbindungen. (W. Lossen [4])). Hauptsächlich Bemerkungen zu der Arbeit von V. Meyer und M. Secco [5]). (Krystallbestimmungen von C. Klein.) Tetramethylammoniumchloroplatinat, regulär. Trimethyläthylammonium-

1) Berl. Ber. **9,** 921.
2) Berl. Ber. **9,** 1047.
3) Berl. Ber. **9,** 1044.
4) Ann. Ch. Ph. **181,** 364.
5) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 175.

chloroplatinat, regulär. Dimethyldiäthylammoniumsalz, quadratisch. Triäthylmethylammoniumsalz, quadratisch. Teträthylammoniumsalz, quadratisch. — Tetramethylammoniumpikrat, wahrscheinlich monoklin. Schmp. 312 bis 313°. Trimethyläthylammoniumpikrat, hexagonal. Schmp. 299 bis 300°. Triäthylmethylammoniumsalz, vierseitige Prismen. Schmp. 267 bis 268°. Teträthylammoniumsalz, vierseitige Prismen. Schmp. 249 bis 251°. — Dimethyldiäthylammoniumpikrat, Schmp. 285 bis 287°.

Triäthylmethylammoniumchlorid liefert bei trockner Destillation Triäthylamin und Diäthylmethylamin neben Methyl- und Aethylchlorid. — Triäthylammoniumhydrat liefert glatt Diäthylmethylamin, Aethylen und Wasser. $N(C^2H^5)^2(CH^3)$ entsteht auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. — Bezüglich der Destillation von Dimethyldiäthylammoniumchlorid werden die Angaben von M. und L. bestätigt, auch betreffs der Bildung von Dimethyläthylamin und Aethylchlorid. — Trimethyläthylammoniumchlorid liefert Dimethyläthylamin und Methylchlorid. Trimethyläthylammoniumhydrat gibt Trimethylamin, Aethylen und Wasser.

Tetramethylammoniumeisencyanür. (L. Barth [1]).

Dichloräthylamin. (J. Tscherniak [2]). Das Rohproduct der Einwirkung von Chlorkalk auf salzsaures Aethylamin ist als ein Gemenge von unterchlorigs. Aethylamin und Dichloräthylamin zu betrachten, dem etwas Chloroform beigemengt ist. — Das daraus gewonnene Dichloräthylamin, $C^2H^5Cl^2N$. ist ein goldgelbes Oel, stark lichtbrechend, von stechendem Geruch. Es siedet bei 88 bis 89° unter 762 Mm. Druck. Sp. Gew. 1,2397 bei 5°; 1,2300 bei 15°. Bei — 30° noch nicht fest. Zersetzt sich beim Aufbewahren nicht. — Bei Einwirkung von Zinkäthyl liefert das Dichloräthylamin Triäthylamin, ist also $C^2H^5NCl^2$. Es besitzt ähnliches Substitutionsvermögen wie freies Chlor; tauscht z. B. in Berührung mit Essigsäure, Aether u. s. w. sein Chlor gegen Wasserstoff aus. — Bei Einwirkung von Brom auf Aethylamin scheint ein unbeständiges Additionsproduct zu entstehen.

Cholin (Amanitin), Muscarin. (O. Schmiedeberg und E. Harnack [3]). Nach neueren Untersuchungen ist das Amanitin

1) Wien. Ber. **72** (II) 424. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 174.
2) Berl. Ber. **9**, 143. Bull. soc. chim. **25**, 160. Compt. rend. **82**, 382; 459. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 175.
3) C.Bl. 1876, 554. Arch. f. exper.

mit Cholin identisch. (Bemerkungen über Cholinplatinchlorid verschiedenen Ursprungs.) — Das bei Oxydation mit Salpetersäure [1]) entstehende Muscarin ist, $N(CH^3)^3\text{_}CH^2CH(OH)^2 \cdot OH$. Hydroxyd, zerfliessliche, stark alkalische, im Exsiccator krystallinisch erstarrende Masse. Chlorid: zerfliessliche Nadeln oder Säulchen. Platindoppelsalz: $(C^5H^{14}NOCl)^2 \cdot PtCl^4 \cdot 2H^2O$, Octaëder. Golddoppelsalz: $C^5H^{14}NOCl \cdot AuCl^3$.

Isamyltrimethylammoniumchlorid, $N(CH^3)^3(C^5H^{11})Cl$. Aus Amylbromid wurde durch Einwirkung auf Trimthylamin das Bromid dargestellt und dann daraus das Chlorid. Zerfliessliche Krystallmasse. Platinsalz: glänzendrothe Tafeln. — Valeryltrimethylammoniumchlorid, $N(CH^3)^3(C^5H^9)Cl$. Aus Isamylenbromid und $N(CH^3)^3$. Zerfliessliche Krystallmasse. Platinsalz, $(C^8H^{18}NCl)^2 \cdot PtCl^4 \cdot H^2O$. Gelbe halbkugelförmige Massen von Blättchen. Goldsalz, Blättchen (S. und H.).

Glycosamin. (G. Ledderhose [2]). Beim Erhitzen von Chitin mit conc. Salzsäure (am besten unter Zusatz von etwas Zinn) entsteht salzs. Glycosamin, $C^6H^7O(OH)^4(NH^2) \cdot HCl$. Farblose Krystalle, von süssem Geschmack, leicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol löslich. Lösung reagirt sauer, färbt sich in der Luft braun. — Reducirt Cu- und Ag-Lösung. — Spec. Drehungsverm. $(\alpha)_D = 70^0 6$. Scheint mit Hefe direct zu gähren. — Die Lösung des Glycosamins reagirt alkalisch; zersetzt sich leicht unter Braunfärbung.

Aldehylammoniak und Senföle. (R. Schiff [3]). — Mit **Phenylsenföl** lieferf das Aldehydammoniak in alkoholischer Lösung eine Verbindung, $C^{22}H^{31}N^5O^2S^2$. Krystallisirt aus siedendem Weingeist in weissen silberglänzenden Nadeln von Schmp. 148°. Zersetzt sich beim Schmelzen. Gibt mit HCl ein unbeständiges Salz. Ueberhaupt sind alle Salze unbeständig. Wird von Säuren beim Erwärmen zersetzt, auch von Alkalien. Conc. HCl spaltet in Aldehyd, H^2S, CO^2, NH^4Cl und Anilin. (Bei Einwirkung des Senföls in Chloroformlösung wurden abweichende Resultate erhalten. Es entstand ein Product vom Schmp. 152 bis 153°, dessen Zusammensetzung der Formel $C^{33}H^{45}N^7O^3S^3$ entspricht.) — Essigsäure-Anhydrid bildet aus $C^{22}H^{31}N^5O^2S^2$ unter Abspaltung von Aldehyd das **Acetylphenylthiosinnamin**, $C^6H^5\text{_}NH\text{_}CS\text{_}NH\text{_}C^2H^3O$. Weisse Blätter vom Schmp. 173°, in Eisessig, Aether und Chloroform sehr

Path. **5**, 101. Auch Harnack C.Bl. 1876, 560. Arch. f. exp. Path. **4**, 168. Med. C.Bl. **14**, 268; 355. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 396.

1) Einmal wurde ein Nitroproduct erhalten. Platinsalz $(C^4H^{10}N^2O^3Cl)^2 \cdot PtCl^4 \cdot 2H^2O$.

2) Berl. Ber. **9**, 1200.

3) Inauguraldiss. Zürich. 1876. Berl. Ber. **9**, 565. Gaz. ch. it. **6**, 244.

leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich, in Wasser fast unlöslich. — Phosphortribromür führt $C^{22}H^{31}N^5O^2S^2$ in ein schmieriges Bromür über.

Allylsenföl bildet analog $C^{16}H^{31}N^5O^2S^2$. Weisse Nadeln vom Schmp. 107 bis 108°. Beim Erhitzen mit Wasser spaltet es sich in Thiosinnamin, Aldehyd und Ammoniak. — Salzsaures Salz, weisse mikroscopische Nadeln. Conc. HCl spaltet unter Bildung von Allylamin. — Mit **Aethylsenföl** bildet $C^2H^4O\ NH^3$ ein Product, $C^{14}H^{31}N^5O^2S^2$. Silberglänzende Nadeln vom Schmp. 118 bis 119°. Verhält sich den vorigen analog.

Durch Einwirkung von **Anilin und Chloral** oder (weniger stürmisch) Chloralhydrat stellte D. Amato [1]) die Base $CCl^3-CH(NHC^6H^5)^2$, das **Trichloräthylidendiphenylamin** [2]) wieder dar. Schmp. 100°. Kalihydrat spaltet sie in Wasser, Chlorkalium und Cyanphenyl. Er zeigte, dass sie sich mit 1 Mol. Chlorwasserstoffsäure zu einem krystallinischen, unzersetzt flüchtigen Salz verbindet. Dieses Chlorhydrat kann in trocknem Zustande noch ein zweites Mol. HCl aufnehmen, das bei 60° wieder austritt. Das Monochlorhydrat schmilzt bei 196°. Das Chloroplatinat, $[CCl^3CH(NHC^6H^5)^2HCl]^2 \cdot PtCl^4$, wird aus alkoholischer Lösung als goldgelber krystallinischer Niederschlag gefällt.

Glyoxalin, bei Einwirkung des NH^3 auf Glyoxal neben Glycosin entstehend (Debus), lässt sich nach G. Wyss [3]) durch Destillation reinigen. Dasselbe, $C^3H^4N^2$, bildet stark alkalische, in der Wärme fischartig riechende, in der Kälte geruchlose, perlmutterglänzende Prismen. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, aber in reinem Zustande nicht zerfliesslich. Schmp. 88 bis 89°, Sdp. 255°. Dampfd. 2,26 (für $C^3H^4N^2$ ber. 2,35). — **Glycosin,** das nur in sehr geringer Menge entsteht, sublimirt prachtvoll, verkohlt bei der Verflüchtigung (im Schwefeldampf) grossentheils.

Ammoniakderivate des Acetons. (W. Heintz [4]).) Bei Einwirkung rauchender Salzsäure auf **Triacetonanin** [5]), $C^{19}H^{17}NO$, entsteht **Diacetonamin** neben einer chlorhaltigen Verbindung, wohl Monochlorpropylen oder Methylchloracetol. Letztere wirkt aber sofort wieder zersetzend auf Di- oder Triacetonaminsalz ein, so dass mehrere, mehr als neun Atome Kohlenstoff enthaltende Basen gebildet werden. — Eine dieser Basen ist das **Dehydropentacetonamin,** $C^{15}H^{24}N$; vielleicht entsteht auch ein Tetraacetonamin. — Das Dehydropentacetonamin wird aus der

---

1) Gaz. ch. it. **5,** 461. Ausz. Berl. Ber. **9,** 198.
2) vgl. O. Wallach, Berl. Ber. **5,** 251. D. Amato Gaz. ch. it. **1,** 376.
3) Berl. Ber. **9,** 1243.
4) Vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 240. 1875, 176.
5) Ann. Ch. **181,** 70.

Lösung des salzsauren Salzes durch Alkalien als Oel gefällt. Das salzsaure Salz, $C^{15}H^{24}N \cdot HCl$, ist ein farbloses, sehr schwer lösliches krystallinisches Pulver. Mikroskopische, flache nadelförmige Krystalle. In siedendem Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Platinsalz, gelb, äusserst schwer in Wasser löslich, mikrokrystallinisch; in Alkohol leichter löslich, durch Aether fällbar. — Bezüglich des Verhaltens des Triacetonamins zu KOH, $CaCl^2$, C^2H^5OH, SO^4H^2 und P^2O^5 ist die Abhandlung zu vergleichen.

Dehydrotriacetonamin, $C^9H^{15}N$ [1]). Das Platinsalz dieser Base wurde aus den Mutterlaugen von der Darstellung des sauren oxals. Diacetonamins (nach der Methode von Sokoloff und Latschinoff [2]) erhalten. Es ist das einzige beständige Salz des Dehydrotriacetonamins; die anderen, wie die freie Base selbst, nehmen sehr leicht Sauerstoff aus der Luft auf. Salzs. Salz: krystallinisch, zerfliesslich. Base: ölförmig; Sdp. 158°. Neutr. oxals. Salz: undeutliche Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Saures oxals. Salz: concentrisch strahlige Krystallgruppen, leicht löslich in Wasser und Alkohol; durch Aether fällbar.

Dehydrodiacetonamin, $C^6H^{11}N$, [3]) eine sechste Acetonbasis, scheint ebenfalls in den Mutterlaugen des sauren oxals. Diacetonamins enthalten zu sein. Das Platinsalz, $(C^6H^{11}N \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4 +$ — blättrige gelbe Krystalle — konnte indessen noch nicht rein erhalten werden.

Alkoholbasen durch Hydrogenisation des Di- und Triacetonamins. (W. Heintz [4]).) Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf alkalische Lösungen entsteht Diacetonalkamin (Dimethylisoxypropylcarbinamin), beziehungsweise Triacetonalkamin.

Diacetonalkamin, $C^6H^{15}NO$ (oder $CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}C\left\langle{(CH)^2 \atop NH^2}\right.$). Farblose Flüssigkeit, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Sdp. 174 bis 175°. Zieht CO^2 aus der Luft an. — Salzs. Salz, Syrup, allmählig in eine krystallinische Masse übergehend. Platinsalz, $(C^6H^{15}NO \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$. Orangerothe, trikline Krystalle. (Krystallbest. von Lüdeke.) In heissem Wasser und salzsäurehaltigem Alkohol löslich, in Aether unlöslich. — Neutrales Oxalat. Mikroskopische Krystalle; prismatisch oder tafelartig. — Saures Oxalat. Kleine tafelförmige Krystalle, $C^6H^{15}NO \cdot C^2O^4H^2 \cdot H^2O$. — Carbonat, CO^2 fällt die ätherischen Lösungen der Base. Der

---

1) Ann. Ch. **183**, 276.
2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 243.
3) Ann. Ch. **183**, 283.
4) Ann. Ch. **183**, 290.

Niederschlag ist in Wasser löslich und es krystallisiren aus seiner Lösung Nadeln oder Blätter.

Triacetonalkamin, $C^9H^{19}NO$. Rhombische oder 6seitige Tafeln, in Wasser und Aether löslich. Schmilzt bei 128,5°; sublimirt schon bei 100° langsam. Salzs. Salz, $C^9H^{19}NO \cdot HCl$. Nadeln und quadratische Tafeln, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Sublimirt gegen 200°. Platinsalz, $(C^9H^{19}NO \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$. Krystallinisch, in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer, in Aether nicht löslich. Nitrat: nadelförmige Krystalle.

Pseudotriacetonalkamin entstand neben dem vorigen, vielleicht, weil dem Triacetonamin etwas Isotriacetonamin [1]) beigemengt war. — Nadeln, in Wasser und Aether schwer löslich, in Alkohol löslich. Schmilzt bei etwa 180° und sublimirt dann langsam. Platinsalz, $(C^9H^{19}NO \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4 \cdot 5H^2O$. Rhombisch (Krystallbeschr. von Lüdeke), ziemlich schwer löslich. Nitrat schwer löslich.

W. Heintz [2]) beschreibt auch ein weiteres Platinsalz, welches 2 verschiedene Basen [3]) enthält, das **Triacetonamin-Triacetonalkaminplatinchlorid,** $(C^9H^{17}NO \cdot HCl)(C^9H^{19}NO \cdot HCl)PtCl^4$. Rhombische Tafeln, deren 4 Ecken gerade abgestumpft sind.

Picolin. (W. Ramsay [4]).) Das Picolin erwies sich gegen Reagentien als sehr beständig; nur Salpetersäure bewirkte Zersetzung. — Salzs. Picolin schmilzt bei 160°. Bromwasserstoffs. Salz. Weisse, zerfliessliche Krystallmasse; schmilzt bei 178°. Entsteht bei Einwirkung von Brom auf Picolin. (Beide können durch Lösen in unreinem Picolin in federigen Krystallen erhalten werden.) Jodwasserstoffs. Salz lässt sich nicht erhalten durch Destillation des Gemenges der Base mit JH (s. u.). — Das chlorwasserstoffs. Salz absorbirt Chlor, gibt es aber an der Luft wieder ab. Brom bildet mit dem bromwasserstoffs. Salz ein Dibromid, $C^6H^7N \cdot Br^2 \cdot HBr$. Goldgelbe Schuppen oder Nadeln, Schmp. etwa 85°. Gibt das addirte Brom schon beim Erhitzen mit Wasser ab. — Bei Einwirkung von conc. Jodwasserstoff auf Picolin entsteht ein Dijodid des jodwasserstoffs. Salzes, $C^6H^7N \cdot J^2 \cdot JH$. Rothbraune Nadeln vom Schmp. 79°. — Bei Einwirkung von Chlor auf Picolin entsteht nicht salzs. Trichlorpicolin [5]), sondern das weisse Pulver ist, $C^6H^6(OCl)^3N \cdot HCl$. Es riecht stark nach Chlor. — Mit einer Lösung von Brom in $CHCl^3$ zusammengebracht, liefert Picolin das Dibromid,

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 177.
2) Ann. Ch. Ph. **183,** 317.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 177.
4) Phil. Mag. (5) **2,** 269.
5) Anderson.

$C^6H^7N \cdot Br^2$; Nadeln. — Aehnlich mit JCl ein Verbindung $C^6H^5N \cdot JCl$. Lange gelbe Nadeln. — Es existirt vielleicht ein krystall. Ferrocyanid. — Platinocyanid, gelbe Krystalle, $PtC^4N^4H^2 \cdot (C^6H^7N)^2 \cdot 4H^2O$ (oder $5H^2O$). — Tartrat, $C^4H^4O^6 \cdot 2C^6H^7N$, lange weisse Nadeln. — Mit Citronensäure entstand ein Syrup; Essigsäure und Ameisensäure gaben keine Verbindungen, ebensowenig Chromsäure. Phosphat: krystallinisch. Chlorat: diamantartige, dünne Krystalle. — Picolin-Quecksilberchlorid, $C^6H^7N \cdot HgCl^2$. Weisser Niederschlag; krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln. Ist leichter in Alkohol löslich; krystallisirt daraus in Tafeln.

Picolin-Methyljodid. Lange, weisse Nadeln, Schmp. 226,5 bis 227°. Picolin-Methylchlorid. Nadeln. Platinsalz, $(C^6H^7N \cdot CH^3Cl)^2 \cdot PtCl^4$. Kleine Würfel. Picolin-Methylnitrat, durchsichtige Prismen. Picolin-Methylsulfat, krystallisirt schwer. Methylhydrat gleicht dem Aethylhydrat Anderson's. — Picolin-Methyljodid-Dijodid, $C^6H^7N \cdot CH^3J \cdot J^2$. Blauschwarze, fedrige Blätter, vom Schmp. 129°. Lässt rothes Licht durch. Löslich in Alkohol und Aether, wenig in CS^2, unlöslich in Wasser. — Wird Picolin-Aethylhydrat mit Br und dann mit NH^3 behandelt, so entsteht eine prachtvoll purpurrothe Färbung, die rasch vergeht. — Picolin-Aethylenbromid, braunes Oel, aus dem sich Prismen vom Schmp. 276° absetzten. Das Chlorid krystallisirt in Nadeln. — Allyl-Verbindungen sind Syrupe; das Platinchloridsalz, $C^6H^7N \cdot C^3H^5Cl)^2 \cdot PtCl^4$, krystallinisch. Das Allylhydrat ist beständiger als das Methylhydrat. — Picolin-Acetylchlorid, bräunliche Krystalle, $C^6H^7N \cdot C^2H^3OCl$.

Aethylpyrrol, $C^4H^4(C^2H^5)N$, eine bei 131° siedende Flüssigkeit vom Geruch und Eig. des Pyrrols und dem spec. Gew. 0,8881 (bei 16°) entsteht bei der trockenen Destillation des schleims. Aethylamins, $C^6H^{10}O^8(C^2H^5NH^2)^2$. Dieses krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, ausserordentlich löslich in Wasser und Alkohol. (Chichester A. Bell [1].)

Amidine einbasischer org. Säuren. (A. Bernthsen [2].) Das **Phenylacetamimid** (Phenylacediamin [3]) ist eine starke Base, zieht CO^2 aus der Luft an und schmilzt annähernd bei 83 bis 89°. Alkohol oder Wasser zersetzen sie beim Umkrystallisiren in Phenylacetamid. Saures Sulfat, grosse, in Wasser und Alkohol ungemein lösliche Tafeln. Neutr. Oxalat, weisse Nadeln oder Pris-

---

1) Berl. Ber. **9**, 935. Vgl. Lubavin, Zeitsch. f. Chem. [2] **5**, 399.
2) Berl. Ber. **9**, 429.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 284.

men etc., in Alkohol schwer, in Wasser leichter löslich. Saures Oxalat, weisse verfilzte Nadeln, in Alkohol bedeutend leichter löslich. Nitrat, krystallisirbar. — Die Base entsteht auch bei Entschwefelung des Gemenges von Ammoniak und Thiamid durch Bleiacetat oder Quecksilberchlorid (Quecksilberoxyd bildet hauptsächlich Benzylcyanid). Aus Benzycyanid und Salmiak konnte die Base nicht erhalten werden. — Phenylacethyiamid und salzs. Anilin bilden **Phenylacetmonophenylamimid**, $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C{\langle}^{N\text{-}C^6H^5}_{NH^2}$. Dieses entsteht auch aus Benzylcyanid und salzsaurem Anilin, ferner bei Entschwefelung von Anilin und Phenylacethiamid mit Jod. Bildet kleine weisse Nädelchen, Schmp. ungefähr 128 bis 129°. Sublimirt; ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Ziemlich starke Base; die Salze konnten meist nicht krystallisirt werden (mit Ausnahme des Oxalates.)

Phenylacetmonotolylamimid, $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C{\langle}^{N\text{-}C^7H^7}_{NH^2}$, aus sulzsaurem Toluidin und Thiamid, dicke Prismen, vielleicht triklin, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich; schmilzt bei 118 bis 119° und sublimirt bei höherer Temperatur. Salzs. Salz, anscheinend kubische Blättchen, in kaltem Wasser wenig löslich. Platinsalz, concentrisch gruppirte gelbe Prismen, in Alkohol leichter als in Wasser löslich. Nitrat, feine Nadeln. Acetat, krystallinisch.

Phenylformamimid (Benzenylamimid) konnte bis jetzt nicht erhalten werden. Benzthiamid (Thiobenzamid) oder Benzonitril liefern mit salzs. Anilin neben **Benzenylmonophenylamimid** noch das **Benzenyldiphenylamimid.** (Letzteres entsteht bei Einwirkung von salzs. Anilin auf das Monophenylamimid.) Monophenylamimid, $C^6H^5\text{-}C{\langle}^{NC^6H^5}_{NH^2}$, kleine Blättchen, meist körnige Krusten, Schmp. 111 bis 112°. Salzs. Salz, Syrup. Platinsalz, $(C^{13}H^{12}N^2 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$, krystallinisch. Oxalat, Nadeln. Nitrat, Warzen. — Benzenyldiphenylamimid [1]), $C^6H^5\text{-}C{\langle}^{N\text{-}C^6H^5}_{NHC^6H^5}$. Schmp. 143,5 bis 144,5°.

Benzenylmonotolylamimid, $C^6H^5\text{-}C{\langle}^{N\text{-}C^7H^7}_{NH^2}$. Durchsichtige Täfelchen, Schmp. 99 bis 99,5°. Oxalat und Nitrat, Nadeln. **Di-**

---

1) Gerhard, Ann. chim. phys. [3] **53,** 302. (Cahours).

tolylamimid, $C^6H^5\text{-}C\langle^{NC^7H^7}_{NHC^7H^7}$. Gelbliche, dicke Prismen, Schmp. 131 bis 132°; sublimirt bei höherer Temperatur. Platinsalz, flockig, in Alkohol leichter als in Wasser löslich.

Methenyldiphenyldiamin (W. Weith [1])), entsteht beim Erhitzen von anilinhaltigem Cyanphenyl. Krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in langen farblosen Nadeln; Schmp. 135 bis 136°. In kaltem Alkohol wenig löslich. Liefert ein in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat und ein orangegelbes, krystallinisches Platinsalz, $2(C^{13}H^{12}N^2 \cdot HCl) \cdot PtCl^4$. — Ist mit dem nach Hofmann [2]) dargestellten Körper identisch. — Beim Erhitzen und Destilliren entsteht Anilin und Benzonitril.

Hydroxylaminderivate [3]). Betrachtungen über die Constitution der Hydroxylaminderivate und des Hydroxylamins, zum Theil auf Grund noch zu publicirender Versuche enthält W. Lossen's [4]) Abhandlung »über die Eigenschaften der Atome«. (Es ergibt sich ihm aus den Versuchen die Ungleichartigkeit der 3 Wasserstoffatome des Hydroxylamins.) Einen **Benzhydroxamsäureäthylester**, $N(C^7H^5O)(C^2H^5)OH$, stellte M. E. Waldstein [5]) dar aus Benzhydroxamsäure, alkoh. KOH und Jodäthyl. Krystallinisch (durch Vorherrschen der Pinakoide dick tafelartig), schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Aether und Alkohol löslich. Löst sich in 1 Mol. Alkalihydrat, wird durch Säuren gefällt. Silbersalz, $N(C^7H^5O)(C^2H^5)AgO$, weisser Niederschlag. — Salzsäure spaltet in Benzoësäure und salzs. Aethylhydroxylamin. — Beim Erhitzen auf 212° scheint Phenylcyanat zu entstehen. — **Methyläther**, $N(C^7H^5O)(C^2H^5)(CH^3)O$, aus dem Silbersalz. Oelartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar.

Aethylbenzhydroxamsäure. (W. Lossen und J. Zanni [6])), krystallisirt aus benzinhaltigem Aether in Tafeln oder Prismen [7]), die bei 53,5 bis 54,5° schmelzen. Aethyläther, $N(C^7H^5O)(C^2H^5)^2O$, lichtbrechende, aromatische Flüssigkeit, erstarrt nicht bei — 15°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Salzsäure spaltet in Aethylhydroxylamin und Benzoëäther. — Methyläther, $N(C^7H^5O)(C^2H^5)(CH^3)O$, gleicht der Aethylverbindung. Salzsäure liefert neben Benzoëäther das Methylhydroxylamin.

1) Berl. Ber. **9**, 454.
2) Compt. rend. **47**, 352 u. Ber. d. Akad. z. Berlin 1865, 658.
3) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1873, 318. 1875, 178.
4) Verhandlungen des Naturhist.-Vereins zu Heidelberg **1**, 4tes Heft.
5) Ann. Ch. **181**, 384.
6) Ann. Ch. **182**, 220.
7) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 181.

Salzs. Aethylhydroxylamin, $N(C^2H^5)H^2O \cdot HCl$. Schuppige Blätter, zerfliesslich, in Alkohol leicht löslich, durch Aether fällbar. Platinsalz, $[N(C^2H^5)H^2O \cdot HCl]^2 \cdot PtCl^4$. Prismatische Krystalle. — **Salzs. Methylhydroxylamin**, $N(CH^3)H^2O \cdot HCl$ flache Prismen. Platinsalz, $[N(CH^3)H^2O \cdot HCl]^2 \cdot PtCl^4$. Nadeln oder flache Prismen und Tafeln.

Methylbenzhydroxamsäure, $N(C^7H^4O)(CH^3)HO$, rectanguläre Tafeln. — Aethyläther, $N(C^7H^5O)(CH^3)(C^2H^5)O$. Flüsssig (vgl. bei Waldstein.) HCl liefert benzoës. Methyl und Aethylhydroxylamin (neben etwas Hydroxyamin).

Hydroxylharnstoff. (N. D. C. Hodges [1].) Kalium- und Natriumsalz nicht rein zu erhalten. — Bleidoppelsalz mit essigs. Blei, $Pb(C^2H^3O^2) \cdot Pb(N^2CH^3O^2)^2 \cdot N^2CH^4O^2$. Farblos, kleinkrystallinisch. — Ein analoges Kupferdoppelsalz liess sich nicht rein erhalten.

Essig-anishydroxams. Blei (N. D. C. Hodges), $Pb(C^2H^3O^2)N(C^8H^7O^2)HO$. **Essig-benzhydroxams. Blei,** $Pb(C^2H^3O^2)N(C^7H^5O)HO + Pb[N(C^7H^5O)HO]^2$.

Monäthyhydrazin. (E. Fischer [2].) Das von Zotta [3]) dargestellte Product der Einwirkung von KNO^2 auf die Salze des Diäthyharnstoffs ist nach F. der **Nitrosodiäthylharnstoff** $C^2H^5\text{-}NH\text{-}CO\text{-}N(NO)C^2H^5$; lieferte beim Stehen im Vacuum in Wintertemperatur anscheinend rhombische Tafeln, die bei 5° schmelzen. Durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure wurde hieraus der Diäthylhydrazinharnstoff erhalten. Farbloser Syrup, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; reagirt alkalisch; reducirt Fehling'sche Lösung oder Platinchlorid erst in der Wärme. Salzsaures Salz $C^2H^5NH\text{-}CO\text{-}N(C^2H^5)\text{-}NH^2HCl$. Sternförmig vereinigte Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich, durch Aether fällbar. Platinsalz, $(C^5H^{14}N^3OCl)^2 \cdot PtCl^4$, gelbe Nadeln, durch Aether gefällt. — Durch KOH, besser durch HCl wird der Hydrazinharnstoff in Kohlensäure, Aethylamin und Aethylhydrazin gespalten. Das salzs. Salz des letzteren, $C^2H^5\text{-}N^2H^3\text{-}(HCl)^2$, bildet feine, weisse Nadeln, in conc. Salzsäure schwer löslich. Das 2te Mol. HCl scheint sehr leicht auszutreten, wodurch ein zerfliessliches Salz entsteht. Die freie Base ist unzersetzt flüchtig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, riecht stark ammoniakalisch.

Phosphenylsulfochlorid, $C^6H^5\text{-}PSCl^2$. (H. Köhler und A. Michaelis [4]). Entsteht durch directe Vereinigung von Schwefel

---

1) Ann. Ch. **182,** 214.
2) Berl. Ber. **9,** 111. N. Rep. Ph. **25,** 358. Münch. Ber. 1876, 35. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 181; steht auch N. Rep. Ph. **25,** 273. Münch. Ber. 1875, 306.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 220.
4) Berl. Ber. **9,** 1053.

und Phosphenylchlorid. Farblose Flüssigkeit, bei 270° (nicht ganz unzersetzt) destillirbar. Siedet bei 130 Mm. Druck bei 205°. Sp.-Gew. 1,376 bei 13°. Raucht an der Luft nur schwach; wird von Wasser erst bei längerem Kochen in Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff und Phosphenylsäure zersetzt. Wird von KOH leicht zersetzt; es entsteht dabei ein in Nadeln krystallisirendes Salz, wohl C^6H^5_PS(OK)^2, dagegen kein K^2S. — Alkohol bildet mit dem Sulfochlorid den Aether C^6H^5_PS(OC^2H^5)^2. Farbloses, in Wasser unlösliches Oel; bei Destillation zersetzt. — Phenol liefert den Phenyläther $C^6H^5PS(OC^6H^5)^2$ als dicke Flüssigkeit.

Phosphenylsäure zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Benzol und Phosphorsäure. Auch beim Schmelzen mit Aetzkali wurde kein Phenol erhalten. — **Nitrophosphenylsäure** liefert analog Nitrobenzol neben PO^4H^3. (A. Michaelis und E. Benzinger [1].)

Phosphenylchlorid, phosphenylige und Phosphenylsäure, Phenylphosphin und deren Derivate. Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten von A. Michaelis [2]).

Phosphenylbromid (A. Michaelis und H. Köhler [3]), $C^6H^5PBr^2$, entsteht bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Phosphenylchlorid. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 255 bis 257°. Mit Wasser zersetzt es sich in Bromwasserstoff, phosphenilige Säure und etwas Phenylphosphin. — Neben Phosphenylbromid entstehen bei obiger Reaction in untergeordneter Weise: Benzol, Diphenyl, Phosphorchlorür, Phosphorbromür und Monobrombenzol. — Das Bromid wurde auch aus Phosphorbromür und Quecksilberdiphenyl erhalten. — Tetrabromid $C^6H^5PBr^4$. Gelbrothe Masse. Raucht an der Luft; zersetzt sich mit H^2O zu BrH und Phosphenylsäure. Färbt sich beim Erhitzen dunkelroth und sublimirt in sternförmig gruppirten, gelbrothen Nadeln (monoklin). Schmp. 207°. — Hexabromid, $C^6H^5PBr^6$. Dem vorigen ähnlich. Mit Wasser BrH, Br^2 und $C^6H^5PO^3H^2$. Sublimirt von 110° an in dunkelrothen Nadeln (scheinbar rhombische, prismatische Krystalle mit pyramydaler Zuspitzung).

Amidophosphenylsäure, Diazophosphenylsäure. (A. Michaelis und E. Benzinger [4].) Amidophosphenylsäure [5]). $C^6H^4(NH^2)$_PO(OH)^2, weisse, glänzende Nadeln, in Wasser schwer löslich, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern färbt sich bei 280° blaugrün unter

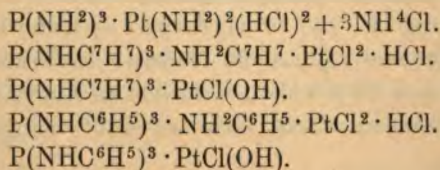
1) Berl. Ber. **9**, 517.
2) Ann. Ch. **181**, 265 bis 363. Vgl. diesen und die früheren Berichte.
3) Berl. Ber. **9**, 519.
4) Berl. Ber. **9**, 513.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 186.

Zersetzung. Mit Natronkalk erhitzt, liefert sie Anilin und Phosphorsäure. Die Säure ist in Salzsäure leicht löslich; die Lösung wird durch Chlorkalk dunkelroth gefärbt. — Die Amidosäure wird aus der Nitrosäure auch durch Natriumamalgam gebildet. — Zweibasisch; die Alkalisalze färben sich beim Eindampfen der Lösung roth. Silbersalz: $C^6H^4(NH^2)PO^3Ag^2$, weissgelber Niederschlag, in NO^3H und NH^3 leicht löslich. Kupfersalz, $C^6H^4(NH^2)PO^3Cu$. Blaugrüner, pulveriger Niederschlag. In Essigsäure löslich. Bleisalz: $C^6H^4(HN^2)_PO^3Pb$. Weisses, amorphes Pulver.

Salpetersaure Diazophosphenylsäure, $PO^3H^2_C^6H^4N^2_NO^3$, mittelst salpetriger Säure erhalten, weisse Prismen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich. Die wässerige Lösung ist intensiv gelb. Schmilzt bei 188°; explodirt wenige Grade höher unter Feuererscheinung. Bei 130° gibt sie 2 Mol. Wasser ab, das dritte erst später bei der Zersetzung. Die Lösung gibt keine Salpetersäurereaction; beim Kochen mit Natronlauge wird Salpetersäure abgespalten. Kaliumsalz $C^6H^4N^3O^3PO^3K^2 + H^2O$: feine, gelbe Nadeln. Bariumsalz: Rothgelbe Nadeln $C^6H^4N^3O^3PO^3Ba + 3H^2O$. Gibt bei 130° das Wasser ab. Sehr explosiv. Silbersalz: $C^6H^4N^3O^3PO^3Ag^2$. Rothes, amorphes Pulver, in heissem Wasser etwas löslich.

Naphtylphosphinsäure. (W. Kelbe[1].) Quecksilberdinaphtyl wurde mit PCl^3 behandelt und das erhaltene ölige, gegen 250° siedende Product (wohl $C^{10}H^7PCl^2$) mit Chlor gesättigt, bis eine feste Masse entstand (wohl $C^{10}H^7PCl^4$). Diese, mit Wasser zersetzt, lieferte die Naphtylphosphinsäure $C^{10}H^7PO^3H^2$. Lange Nadeln, in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich. Schmilzt bei 190°. Geht bei stärkerm Erhitzen in eine glasige Masse über; bei noch stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Naphtalin und Metaphosphorsäure. — Silbersalz, $C^{10}H^7PO^3Ag$, weisser Niederschlag, in NH^3 und NO^3H löslich.

Einwirkung von **Ammoniak** und **Aminen** auf **Phosphorchlorür-Platinchlorür.** (G. Quesneville[2].) Q. stellte, vom Trichlorphosphoplatinchlorür $PCl^3_PtCl^2$ (Schützenberger's »chlorure phosphoplatineux«) ausgehend, mit Ammoniak, Toluidin und Anilin, dar:

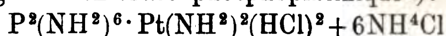


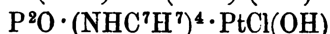
$$P(NH^2)^3 \cdot Pt(NH^2)^2(HCl)^2 + 3NH^4Cl.$$
$$P(NHC^7H^7)^3 \cdot NH^2C^7H^7 \cdot PtCl^2 \cdot HCl.$$
$$P(NHC^7H^7)^3 \cdot PtCl(OH).$$
$$P(NHC^6H^5)^3 \cdot NH^2C^6H^5 \cdot PtCl^2 \cdot HCl.$$
$$P(NHC^6H^5)^3 \cdot PtCl(OH).$$

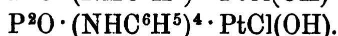
1) Berl. Ber. **9**, 1051.

2) Monit. scient. [3] **6**, 659.

Aus dem Hexachlorodiphosphoplatinchlorür (Schützenbergers »chlorure phosphoplatinique«):


$P^2(NH^2)^6 \cdot Pt(NH^2)^2(HCl)^2 + 6NH^4Cl$


$P^2O \cdot (NHC^7H^7)^4 \cdot PtCl(OH)$


$P^2O \cdot (NHC^6H^5)^4 \cdot PtCl(OH)$.

Aromatische Arsenverbindungen. (A. Michaelis[1].) Phenylarsenchlorür siedet bei 252 bis 255°. Wird von Wasser nicht zersetzt. Beim Kochen mit Alkalien entsteht eine in Wasser lösliche, in abs. Alkohol unlösliche Verbindung, wohl $C^6H^5As(OK)^2$, die mit conc. HCl wieder das Chlorür liefert. — Tetrachlorid $C^6H^5AsCl^4$. Durch directe Addition. Flüssig; zersetzt sich mit Wasser lebhaft. Es scheint zuerst ein festes Oxychlorid zu entstehen, das mit mehr Wasser dann in Monophenylarsinsäure übergeht. Diese, $C^6H^5AsO(OH)^2$. Lange, weisse Nadeln, in Wasser löslich. Schmp. 108°. Silbersalz, $C^6H^5AsO(OAg)^2$, weisser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag, in NH^3 und NO^3H löslich. — Diphenylarsenchlorür (Phenylkakodylchlorid), $(C^6H^5)^2AsCl$. Entsteht stets neben dem Phenylarsenchlorür. Oelige, dicke Flüssigkeit; raucht nicht an der Luft, fast geruchlos. Siedet über dem Sdp. des Quecksilbers. Wird von H^2O nicht verändert, ist schwerer. Diphenylarsentrichlorid (Phenylkakodyltrichlorid), $(C^6H^5)^2AsCl^3$, fest; schmilzt bei 174° und erstarrt krystallinisch. Liefert beim Erwärmen mit Wasser zuerst eine Flüssigkeit, wohl das Oxychlorid, dann die Diphenylarsinsäure (Phenylkakodylsäure), $(C^6H^5)^2AsO_OH$. Feine Nadeln vom Schmp. 174°, in Wasser löslich. Silbersalz: $(C^6H^5)^2AsO^2Ag$. Weisser Niederschlag, in NH^3 und NO^3H löslich.

Amide, Amidosäuren.

Monochloracetamid entsteht bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Monochloressigäther, wird aber beim Eindampfen auf dem Wasserbade zersetzt. (H. Beckurts und R. Otto[2].)

Glycocoll. Bei Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocollsilber entsteht nach K. Kraut[3]) schon in der Kälte neben Glycocoll entweder Jodtriäthylglycinammonäthyläther oder Diäthylglycocolläthyläther. — Der Jodtriäthylglycinammonäthyläther ist in Weingeist löslich. Das Platinsalz

1) Berl. Ber. **9**, 1566. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 187.

2) Berl. Ber. **9**, 1591 (Anm.). Vgl. P. J. Meyer, Jahresb. f. r. Ch. 1875, 192.

3) Ann. Ch. **182**, 172.

$[C^2H^5\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}N(C^2H^5)^3Cl]\cdot PtCl^4$ bildet derbe, orangegelbe Krystalle. Das aus dem Aether (durch Verseifen etc.) erhaltene Chlortriäthylglycinammoniumplatinchlorid, $[HO\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}N(C^2H^5)^3Cl]^2\cdot PtCl^4$, krystallisirt in morgenrothen, monoklinen Krystallen mit 2 Mol. Wasser (Krystallbeschr. v. Guthe). — Der Diäthylglycocolläthyläther $C^2H^5\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}N(C^2H^5)^2$ ist eine farblose, riechende Flüssigkeit, alkalisch, bei —10° noch nicht fest. Spec. Gew. 0,919 bei 15°, Sdp. 174° (corrigirt 177°). Dampfd. 77,8 (ber. 79,5). Platinsalz: monokline Prismen. Jodwismuthverbindung (E. Busse): $3(C^2H^5O\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}N(C^2H^5)^2\cdot HJ)\cdot 2BiJ^3$.

α-Monochlorpropionamid aus α-Monochlorpropionsäureäthyläther), weisse Krystallblättchen oder Schüppchen, leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Benzol und Petroleumäther löslich. Schmp. 80°. (H. Beckurts und R. Otto[1]).)

β-Amidopropionsäure. Darstellung. — Schmp. 180°; grosse Krystalle, Schmp. 190°. Gibt beim Schmelzen Acrylsäure. (E. Mulder[2]).)

Eine neue Säure $C^3H^7NO^2$, die **Sarkosinsäure**[3]) hat F. Hertz[4]) in einem rohen Schellack aus Mexico (Goma de Sonora, Arré) aufgefunden. Sie geht neben einem rothen Farbstoffe (zusammen etwa 6%) in die wässrige Auskochung über; Bleiacetat fällt den Farbstoff, die Säure nicht. Die Sarkosinsäure krystallisirt in weissen, seideglänzenden Schuppen; leicht löslich in kaltem, noch leichter in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Sie bildet mit Oxyden Salze, die neutral reagiren und in Wasser leicht löslich sind. Schmilzt bei 195°, verkohlt bei höherer Temperatur. — Bariumsalz $(C^3H^6NO^2)^2Ba$, weisses unkrystallinisches Pulver; Silbersalz $C^3H^6NO^2Ag$ gelblichweisse Warzen; Natriumsalz $C^3H^6NO^2Na\cdot 6H^2O$ wasserklare, sechsseitige Tafeln, gibt sein Krystallwasser bei 100° ab; Calciumsalz $(C^3H^6NO^2)^2Ca\cdot H^2O$ gelblicher, unkrystallinischer Rückstand.

Mit Natronkalk erhitzt, liefert die Sarkosinsäure Ammoniak. Mit HCl entsteht ein nadelförmig krystallisirendes Salz. NO^3H gab warzige Krystalle. Salpetrigsäure-Anhydrid gab Stickstoff und Milchsäure; [Zinksalz $(C^3H^5O^3)^2Zn\cdot 3H^2O$: glänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol].

Einwirkung **dreifach subst. Amine** auf **α-Chlorpropionsäureester.** (J. W. Brühl[4]).) — Bei Einwirkung von Triäthylamin entstand neben Acrylsäureäthylester(?) nur salzs. Triäthyl-

---

1) Berl. Ber. **9,** 1592.
2) Berl. Ber. **9,** 1903.
3) Arch. Pharm. [3], **8,** 234.
4) Berl. Ber. **9,** 34. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 194.

amin, Teträthylammoniumchlorid und Chloräthyl. — Bei Einwirkung von Trimethylamin findet directe Addition statt. Das aus dem Additionsproducte dargestellte **Trimethyl-α-Propio-Betaïn** ist eine neutral reagirende, geruchlose Substanz, von gewürzhaftem, süssem Geschmack, krystallisirt anscheinend in Würfeln; zerfliesslich, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — Platinsalz, $2[CH^3_CH(COOH)_N(CH^3)^3Cl] \cdot PtCl^4$, Prismen mit zugespitzten Endflächen, morgenroth, in heissem Wasser leicht löslich, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. — Goldsalz, $CH^3_CH(COOH)_N(CH^3)^3Cl \cdot AuCl^3$, krystallisirt aus Wasser in goldgelben Nadeln; leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform. — Das Betaïn bildet leicht mit Säuren Salze. Salzsaures Salz: zerfliessliche Nadeln, Nitrat: ebenfalls zerfliesslich. Jodid: $C^6H^{14}NO^2J \cdot C^6H^{13}NO^2$; lange glänzende Prismen, in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. — Bei der Destillation beginnt das Betaïn bei 210° zu sieden; es entsteht hauptsächlich Trimethylamin.

Bei Einwirkung von Piperidin auf α-Chlorpropionsäureester wurde ein in Prismen krystallisirtes Product erhalten. Die daraus dargestellte **Piperidyl-α-Propionsäure** (Piperidylalanin), $CH^3_CH(COOH)_N(C^5H^{10})$, krystallisirt in Säulen, in Wasser und Alkohol leicht löslich, durch Aether gefällt. Neutral, geruch- und geschmacklos, bildet mit Basen und Säuren krystallisirbare Salze. Golddoppelsalz, $CH^3_CH(COOH)_N(C^5H^{10})HCl \cdot AuCl^3$; sternförmig gruppirte Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether weniger löslich, unlöslich in Chloroform.

Mit Anilin liefert der α-Chlorpropionester ebenfalls eine Verbindung.

Ueber das Fehlen des **Leucin's** unter den Producten des Keimprocesses der Graminaceen. (M. Mercadante [1]).)

Aethyl- und Methyloxamethan. (O. Wallach und P. West [2]). Darstellung des Aethyloxamthan's. — Aethyloxamins. Barium: $(C^2H^5_NH_C^2O^2_O)^2Ba \cdot H^2O$. — Anilin bildet bei Einwirkung auf Aethyloxamethan das Aethylphenyloxamid $C^2H^5_NH_C^2O^2NH\ C^6H^5$. Schwer löslich in Wasser, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 169°. Entsteht auch bei Einwirkung von Aethylamin auf Monophenyloxaminsäureäther. — Methyläthyloxamid, aus Methylamin und Aethyloxamethan. $C^2H^5NH_C^2O^2_NHCH^3$, sublimirt leicht, löst sich in heissem Wasser, krystallisirt aus Alkohol, schmilzt bei 155 bis 157°.

---

1) Gaz. ch. it. **6**, 100. Ausz. Berl. Ber. **9**, 581.

2) Ann. Ch. **184**, 58. Berl. Ber. **9**, 262. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 174.

— Aus Methylamin (gasförmig) und Oxaläther entsteht das Methyloxamethan, $CH^3_NH_C^2O^2_OC^2H^5$. Wird unter 0° fest, schmilzt bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil. Daraus: Monomethyloxamid, $CH^3_NH_C^2O^2_NH^2$, mikroskopische Nädelchen, schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. etwa 227 bis 229°. Methylphenyloxamid $CH^3_NH_C^2O^2_NH_C^6H^5$, dünne, weisse Nädelchen, leicht sublimirbar. Schmp. 171 bis 173°. Methyläthyloxamid (vgl. oben). Dimethyloxamid. $(CH^3NH)^2C^2O^2$. Krystallisirt aus Wasser; Schmp. 209 bis 210°. Identisch mit dem aus Oxaläther und wässrigem Methylamin entstehenden Product. — Mit Alkalien entstehen aus dem Methyloxamethan Salze der Methyloxaminsäure [1]). Das Kalksalz $(CH^3NH_C^2O^2_O)^2Ca$, krystallisirt aus heissem Wasser in asbestartigen, wasserfreien Nadeln, aus kaltem Wasser in wasserhaltigen Prismen. Die freie Säure bildet dünne, sublimirbare Nadeln; verflüchtigt sich schon unter dem Sdp. des Wassers mit den Dämpfen; scheint bei 140° zu schmelzen.

Succinimid. (N. Menschutkin [2]).) Quecksilbersuccinimid-Cyanquecksilber, $(C^4H^4O^2N)^2Hg_Hg(CN)^2$. Blättchen (mikrosk. Rhomben oder Parallogramme), in kaltem Wasser schwer löslich. — Aethylsuccinimid, $C^4H^4O^2N(C^2H^5)$, entsteht bei Destillation des sauren bernsteins. Aethylamins. Sdp. 234°. Schmp. 26°. Dampfd. 4,61 (ber. 4,41). Lange, lanzettförmige Krystalle, leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. KOH spaltet in Aethylamin und Bernsteinsäure. Barytwasser bildet äthylsuccinamins. Barium, $(C^2H^5NH_C^4H^4O^2_O)^2Ba$, undeutliche Krystalle, leicht in Wasser löslich. — Methylsuccinimid, $C^4H^4O^2N(CH^3)$. Breite Lamellen, Schmp. 66,5°; Sdp. 234°; in Wasser und Alkohol gut löslich.

Asparagin ist nach L. Portes [3]) in den süssen Mandeln enthalten. J. Guareschi [4]) erhielt bei Einwirkung von Harnstoff auf Asparagin in Uebereinstimmung mit E. Grimaux [5]) das Malylureïdsäureamid und daraus die Malylureïdsäure (nach G. Urimidosuccinsäureamid und Urimidosuccinsäure oder Uramidosuccinsäureanhydrid). Bariumsalz, $(C^5H^5N^2O^4)^2Ba \cdot 4H^2O$. Glänzende Prismen. Die Malylureïdsäure wird auch direct erhalten bei Einwirkung von Harnstoff auf Asparaginsäure. Bei der Einwirkung von Brom auf Asparagin, die energisch vor sich geht, entstehen: Dibrom- und Tribromacetamid, Bromammonium, Kohlensäure,

1) vgl. Wurtz, C.Bl. 1851, 173.
2) Ann. Ch. **182**, 90. Journ. d. russ. chem. Ges. **8**, 103. Berl. Ber. **9**, 1025.
3) Compt. rend. **83**, 912.
4) Gaz. ch. it. **6**, 370. Ausz. Berl. Ber. **9**, 1435. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 224.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 222.

Bromwasserstoff und Bromoform. Di- und Tribromacetamid sind krystallinisch; ersteres schmilzt bei 156 bis 157°, letzteres bei 120 bis 121°. Beim Erwärmen mit Alkalien spaltet sich letzteres in Ammoniak, Kohlensäure und Bromoform. — Asparaginsäure scheint von Brom nicht angegriffen zu werden. — G. erwähnt auch die Einwirkung von Wasserstoff, Phenol und Glycerin auf Asparagin. Er gibt dem Asparagin die Formel, $COOH_CHNH^2_CH_CONH^2$.

G. gibt auch ausführliche Angaben über die Löslichkeit des Asparagins und der Asparaginsäure. — Bei Anhydrisirung der Asparaginsäure[1]) erhielt er Producte die nach dem Silbergehalt der analysirten Salze aus 2, 3 und 4 Mol. durch Condensation entstanden zu sein scheinen.

Asparagin, optisches Drehungsvermögen. (P. Champion und H. Pellet[2]). Asparagin dreht in wässriger Lösung —6,14° (für die Na-Linie). In ammoniakalischer Lösung steigt mit dem NH^3-Gehalt das Drehungsvermögen; bei 10 Vol.proc. NH^3 ist es —10,47°. Bei Gegenwart von Mineralsäuren dreht es rechts; so ist es bei 10 Vol. proc. HCl + 37,27°. — Um den Fehler, der in Folge dieses Drehungsvermögens bei der optischen Zuckerprobe von Rübensäften stattfinden kann, zu eliminiren, ist (nach der Behandlung mit Bleiessig) Essigsäure (10 cc. von 50% auf 100 cc. Saft) zuzusetzen; die Essigsäure zerstört das Drehungsvermögen des Asparagins. Dies Verhalten erlaubt auch die gleichzeitige Bestimmung des Asparagins selbst.

Amide und **PCl^5**. Auf **Dichloracetamid** wirkt PCl^5 ganz ähnlich wie auf Trichloracetamid. Es entsteht eine gut krystallisirende Verbindung, C^2HCl^5NOP. — **Monochloracetamid** scheint sich ähnlich zu verhalten, wie Acetamid. **Phenylacetamid** liefert analog α-Toluylsäurenitril. (O. Wallach[3])).

Aethylacetamid und **PCl^5**. (O. Wallach und Meinh. Hofmann[4]).) Krystallbeschreibung des Salzes, $(C^{18}H^{15}ClN^2 \cdot HCl)^2PtCl^4$ von Bodewig). — Das Platinsalz des Aethenyldiäthylamids, $(C^5H^{14}N^2 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$ krystallisirt prachtvoll. Das oxals. Salz krystallisirt in Nadeln, das salz. und schwefels. Salz scheinen schwierig zu krystallisiren. Mit wässrigem Kali zerfällt die Base beim Kochen in Aethylamin und essigs. Kalium.

Acetanilid und **PCl^5**. (O. Wallach und Meinh. Hofmann[5]).) Das Platinsalz der Base, $C^{16}H^{15}ClN^2$, ist $(C^{16}H^{15}$

1) vgl. Schaal, Ann. Ch. Ph. **157**, 24.
2) Compt. rend. **82**, 819.
3) Ann. Ch. **184**, 28. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 189.
4) Ann. Ch. **184**, 108. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 190.
5) Ann. Ch. **184**, 86. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 191.

$ClN^2 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$; sofort gefälltes Pulver; in heissem verdünntem Weingeist löslich. Die Base gibt in salpeters. Lösung nur beim Kochen Chlor an Silbernitrat ab. Wässriger Alkohol verwandelt sie beim Kochen in Acetanilid. Anilin liefert Aethenyldiphenyldiamin neben dem salzs. Salz desselben. — Die Base, $C^{16}H^{24}N^2$(?), wird durch Wasser in Acetanilid verwandelt. — Durch das Erhitzen der Base, $C^{16}H^{15}ClN^2$, wird in der Hauptmenge nicht Aethenyldiphenylamidin gebildet, ob aber die Base, $C^{16}H^{14}N^2$, konnte mit Sicherheit nicht entschieden werden.

Acettoluidid und **PCl^5**. (O. Wallach und Fassbender [1]).) Es entstehen die Chlorzwischenproducte; das Imidchlorid, CH^3-$CCl{=}NC^6H^4CH^3$, ein krystallisirter, sehr zersetzlicher Körper liefert mit Anilin, Toluidin, Naphtalin die Amidine: Aethenylphenyltolylamidin, $CH^3C{\diagup\!\!\!\diagup NC^7H^7 \atop \diagdown NHC^6H^5}$, weisse Nadeln, Schmp. 86 bis 88°; Aethenylditolylamidin, $CH^3C{\diagup\!\!\!\diagup NC^7H^6 \atop \diagdown NHC^7H^7}$, Schmp. 117 bis 118°, krystallisirt gut; Aethenylnaphtyltolylamidin, $CH^3C{\diagup\!\!\!\diagup NC^7H^7 \atop \diagdown NHC^{10}H^7}$. — Beim Erhitzen des Imidchlorids entsteht das salzs. Salz der Base, $C^{18}H^{19}ClN^2$. Die Base ist ölig, erstarrt aber allmählig krystallinisch. Schmp. 71 bis 72°. Zersetzt sich bei 130°.

Chloroxalmethylin. Salzs. Salz. Schiefwinkelige Prismen, $C^4H^5ClN^2 \cdot HCl + H^2O$. Luftbeständig. Das wasserfreie Salz zerfliesslich. Platinsalz. $(C^4H^5ClN^2 \cdot HCl)^2PtCl^4$. Rothgelbe Nadeln, in Wasser löslich, in abs. Alkohol unlöslich. Ausserdem noch ein kleinkörniges, in Wasser fast unlöslich. Oxalat, $C^4H^5ClN^2 \cdot C^2O^4H^2$. Verfilzte Prismen. Verhältnissmässig schwer löslich in Alkokol. Pikrat, kleine gelbe Nadeln, in Alkohol löslich. (O. Wallach und A. Boehringer [2]).

PCl^5 und **Methyläthyloxamid.** (O. Wallach und P. West [3])). Das erhaltene **Choroxalmethäthylin**, $C^5H^7ClN^2$, siedet bei 212 bis 213°. Oelige Flüssigkeit, mischbar mit Wasser, scheidet sich aus der erwärmten Lösung aus, wird bei niederer Temperatur fest. Salzs. Salz, $C^5H^7ClN^2 \cdot HCl$. Wasserhaltige Prismen. Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch. Platinsalz, $(C^5H^7ClN^2 \cdot HCl)^2PtCl^4$, krystallisirt aus wässrigem Alkohol in grossen Tafeln. Das oxals. Salz ist löslicher als die homologen Basen. Die Jodmethylver-

---

1) Berl. Ber. **9**, 1214.
2) Ann. Ch. **184**, 50. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 250.
3) Ann. Ch. **184**, 71; Berl. Ber. **9**, 262.

bindung, $C^5H^7ClN^2 \cdot JCH^3$, ist sehr beständig, leicht löslich in Wasser, krystallisirt aus Alkohol. Polyjodid, dunkle, dünne Blättchen. — Die Base verhält sich den beiden Homologen analog. Das Silbersalz, $(C^5H^7ClN^2)^2 \cdot NO^3Ag$, krystallisirt in durchsichtigen Prismen. Quecksilbercyanidverbindung krystallinisch.

Chloroxaläthylin. Das sals. Salz ist $C^6H^9ClN^2 \cdot HCl + H^2O$. Platinsalz. Prismen, $(C^6H^9ClN^2 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$. Nitrat trocknet zur zähen Masse ein. Silbersalz, $(C^6H^9ClN^2)^2 \cdot AgNO^3$. Chloroxaläthylinbromäthylpolybromid ist ein Dibromid, $C^6H^9ClN^2 \cdot C^2H^5Br \cdot Br^2$. (O. Wallach [1]).)

Aethyloxamethan und **PCl^5.** (O. Wallach und P. West [2]).) Geben ein Dichlorid, $C^2H^5NH_CCl^2_CO_OC^2H^5$. Grosse durchsichtige Prismen oder nadelförmige Krystalle. Zersetzt sich bei 100° in Salzsäure, Chloräthyl, etwas Kohlensäure und eine schmierige Masse, aus welcher in geringer Menge ein sublimirbarer, über 200° schmelzender Körper gewonnen wurde. Mit H^2O liefert das Dichlorid wieder Aethyloxamethan, resp. Aethyloxaminsäure mit NH^3 Aethyloxamid.

Bei Einwirkung von **PBr^5 auf Diäthyloxamid** entstehen die kryst. Zwischenproducte, $(C^2Br^4)(NHC^2H^5)^2$ und $(C^2Br^2)(NC^2H^5)^2$, die sich mit Wasser heftig zerzetzen und mit Ammoniak Diäthyloxamid regeneriren. Beim Erhitzen dieser Verbindungen entsteht das **Bromoxaläthylin**, eine schwer destillirbare, feste Base, in Chloroform löslich. (O. Wallach und Fr. Oppenheim [3]).)

PCl^5 und **Amide der Sulfosäuren.** (O. Wallach und Th. Huth [4]).) Die bei Einwirkung von PCl^5 auf Benzolsulfamid entstehende Phosphorverbindung scheint $C^6H^5SO^2NClPCl^3$ zu sein. Benzolsulfanilid liefert Benzolsulfomonochloranilid, $C^6H^5_SO^2_NH_C^6H^4Cl$. Krystalle vom Schmp. 120—121°. Wurde aus Benzolsulfochlorid und festem Monochloranilin als bei 121 bis 122° schmelzender Körper erhalten, der aus Aether in Pyramiden krystallisirt. (Das isomere Chlorbenzolsulfanilid, $C^6H^4Cl_SO^2_NHC^6H^5$, aus Parachlorbenzolsulfochlorid und Anilin, bildet durchsichtige, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 104°). Liefert bei Spaltung mit HCl festes Monochloranilin, Schmp. 70°. — Benzolsulfochloranilid (s. o.) wird von PCl^5 fast nicht angegriffen. Benzolsulfotoluidid (aus Sulfochorid und festem Toluidin, krystallisirt gut, Schmp. 120°). — Bezüg-

1) Ann. Ch. **184**, 33. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 251.
2) Ann. Ch. **184**, 71. Berl. Ber. **9**, 262. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 250; 251.
3) Berl. Ber. **9**, 1213.
4) Berl. Ber. **9**, 424. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 255.

lich der Einwirkung von PCl^5 auf Sulfobenzamid (aus Metasulfobenzoësäure) werden die Angaben von Limpricht und Uslar [1]) bestätigt. Es entsteht zunächst ein Phorphorzwischenproduct, daraus dann Cyanbenzolsulfamid, $CN_C^6H^4_SO^2Cl$ (krystallinisch, Schmp, 151 bis 152°). Wird dieses nochmals mit PCl^5 behandelt, so entsteht Chlorcyanphenyl, $CN_C^6H^4_Cl$.

Ueber eine analoge Zersetzung des Saureamide durch $COCl^2$ vergl. Benzamid.

A. Bernthsen [2]) gibt den **Thiamiden** die Constitution $R_CS_NH^2$. — Bei Einwirkung von Jod auf Thioalphatoluylamid entsteht ein Körper $C^{16}H^{24}N^2S$ $\left[\begin{array}{l} C^6H^5CH^2_C\lessgtr^{N} \\ C^6H^5CH^2_C\lessgtr^{S}_{N} \end{array}\right]$.

Benzanilidchlorid, $C^6H^5_CCl{=}NC^6H^5$ und Schwefelwasserstoff lassen einen in schwefelgelben Tafeln krystallisirenden Körper entstehen, wohl **geschwefeltes Benzanilid,** $C^6H^5_CS_NHC^6H^5$. Schmilzt unter 100°. (O. Wallach und H. Leo [3]).)

Cyanverbindungen.

Blausäure. Nach J. de Girard [4]) ist die wasserfreie Blausäure nur dann haltbar, wenn sie mit neutralem Chlorcalcium getrocknet wird. Ist das $CaCl^2$ alkalisch, so entsteht Calciumcyanid und daraus ameisens. Calcium und Ammoniak; letzteres verursacht dann die Zersetzung der Blausäure. — Erhitzt man Blausäure auf 100°, so verwandelt sie sich vollständig in eine schwarze Masse. Bei Gegenwart von abs. Alkohol und Aether findet ähnliche Umwandlung, aber langsamer statt.

Nachweisung der Blausäure in Vergiftungsfällen. (N. Sokoloff [5]).)

Cyankalium. Darstellung. (T. E. Loughlin [6]).)

Der schwarze Rückstand der beim **Glühen** von **Ferrocyankalium** bleibt und der gewöhnlich als **Eisencarburet**, FeC^2, betrachtet wird, ist nach A. Terreil [7]) ganz anders zusammengesetzt. Der Kohlenstoff ist freier Kohlenstoff und das Eisen nur soweit gekohlt, als gewöhnlicher Guss (mit 3,65 % C.).

Gechlorte Acetonitrile. Monochloracetonitril liefert beim Kochen mit Kalkmilch Glycolsäure, Dichloraceto-

1) Ann. Ch. Ph. **106**, 27.
2) Berl. Ber. **9**, 434.
3) Berl. Ber. **9**, 1216.
4) Compt. rend. **83**, 344.
5) Berl. Ber. **9**, 1023.
6) Z. anal. Ch. **15**, 448. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 37.
7) Bull. soc. chim. **25**, 254. Compt. rend. **82**, 455.

nitril: Dichloressigsäure, Trichloracetonitril: Chloroform und Kohlensäure. Kalilauge wirkt auf Mono- und Trichloracetonitril ebenso; Dichloracetonitril scheint tieferer Einwirkung zu unterliegen. (H. Beckurts und R. Otto [1].)

Chlor wirkt auf **Acetonitril** nur bei Gegenwart von Jod ein; es entsteht **Trichloracetonitril.** (G. Beckurts [2].)

Im **Propionitril** liessen sich selbst bei Gegenwart von Jod und Molybdänchlorid nur 2 Wasserstoff durch Chlor substituiren. (H. Beckurts und R. Otto [3].)

α-Monochlorpropionitril aus α-Monochlorpropionamid (vgl. pag. 198) durch P^2O^5, farblose, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit; siedet bei 121 bis 122°. Mit NH^3 entsteht rückwärts das Amid, mit säurehaltigem Alkohol α-Chlorpropionäther, mit Kalkmilch (Gährungs-)Milchsäure. (H. Beckurts und R. Otto [4].)

Dichlorpropionitril. Das flüssige Dichlorpropionitril aus Propionitril [5]) entspricht der Dichlorpropionsäure, $CH^3\text{-}CCl^2\text{-}COOH$. Es wurde aus dem Nitril der Aether (Sdp. 158°) und daraus das Amid (Schmp. 115 bis 116°), dargestellt [6].) Letzteres liefert mit P^2O^5 wieder das Nitril (Sdp. 105°). Die Dichlorpropionsäure ist eine farblose, bei 190 bis 195° siedende Flüssigkeit, in Wasser und Weingeist löslich, in conc. Salzsäure unlöslich (H. Beckurts und R. Otto [7].)

Das **Trichloralcyanid**, das schon O. Wallach [8]) beschrieben hat, entsteht nach C. O. Cech [9]) unter Umständen auch in wässriger Lösung. Es hat die Formel $C^7H^4Cl^9NO^3$.

Das **Chloralcyanidcyanat** [10]), $C^4H^3Cl^3N^2O^2$, verbindet sich unter Blausäureabspaltung direct mit Anilin zu Chloralmonanilid (Phenylamidodichloraldehyd), $C^8H^7Cl^4NO(C^6H^5\text{-}NH\text{-}C^2HCl^2O)$. Zwei- und eingliedrige Tafeln (Prisma mit Zuschärfung. Krystallbeschr. von Rammelsberg) oder Nadeln, Schmp. 117°. Löst sich leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig; unlöslich in Wasser. Sublimirt theilweise unzersetzt. Krystallisirt aus Säuren wieder in Nadeln aus; mit Alkalien gekocht zerfällt es in Isonitril. — Entsteht auch wenn salzs. Anlin auf das Gemenge von Chloralhydrat, CNK und CNOK einwirkt.

---

1) Berl. Ber. **9**, 1591.
2) Berl. Ber. **9**, 1594.
3) Berl. Ber. **9**, 1594.
4) Berl. Ber. **9**, 1592.
5) Otto, Ann. Ch. Ph. **116**, 195.
6) Klimenko, Berl. Ber. **8**, 465; **4**, 477.
7) Berl. Ber. **9**, 1593.
8) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 130.
9) Berl. Ber. **9**, 1020. Wien. Ber. **74**, (II), 178.
10) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 202.

— Beim Erhitzen des Cyanidcyanates mit Anilin auf 120° tritt tiefergehende Einwirkung ein. (C. O. Cech [1].)

Bei Spaltungen liefert das Chloralcyanidcyanat Producte, die ausschlieslich auf die Gegenwart des Chloralids, der Blausäure und Cyansäure schliessen lassen. — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht vielleicht Trichlormilchsäure. — Neben dem Chloralcyanidcyanat entsteht häufig noch ein Körper von der Formel $C^4H^2Cl^2N^2O^2$ [2]). Er entsteht in Folge der Einwirkung von Cyankalium auf das Chloralcyanidcyanat. Kleine gelbe rhombische Nadeln, in heissem Wasser löslich, Alkohol und Aether unlöslich. In Natronlauge löslich, durch Schwefelsäure wieder gefällt. Erhitzt man ihn mit verdünnter Salzsäure so entstehen Salmiak und eine Verbindung, $C^4H^3Cl^2NO^4$. Atlasglänzende Blättchen, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Auch gelbe Nadeln und Warzen, die bei 154° schmelzen. (C. O. Cech [3].)

Ueber die **Constitution der Cyansäure** und **Cyanursäure** haben sich geäussert: M. Nencki [4]), A. Fleischer [5]), W. Weith [6]), W. Michler [7]), A. Claus [8]).

Constitution der **Fulminate.** (A. Steiner [9].) Der bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Quecksilberfulminat entstehende Körper ist ein Additionsproduct, $C^2H^4N^2O^2S$. Er krystallisirt in mikroskopischen Säulchen, die noch unter dem Siedepunkt des Aethers Zersetzung erleiden und unter 100° unter Zurücklassung von Schwefel verpuffen. Mit Wasser langsam erwärmt, wird der Körper zu Rhodanammonium und Kohlensäure zersetzt, bei raschem Erwärmen scheidet sich Schwefel ab. NH^3 bildet unter Aufbrausen $CSNNH^4$. Mit H^2S zerfällt er in Rhodanammonium, Oxalsäure und Schwefel. Chlorkalk liefert Chlorpikrin.

Wird Quecksilberfulminat mit alkoholischem Ammoniak digerirt, so entsteht kein Harnstoff oder Guanidin, sondern neben kohlens. Ammoniak und Spuren einer Nitroverbindung nur Fulminursäure als basische Quecksilberverbindung (wohl als Doppelsalz mit einem aus CN und NH^3 zusammengesetzten Körper).

Wird Ammoniumfulminurat mit englischer Schwefelsäure zersetzt, so erhält man bei stärkerer Einwirkung neben CO^2 öliges, krystallinisch erstarrendes Nitroacetonitril. Farblose, durch-

1) Berl. Ber. **9**, 337; 1022.
2) Wallach, Jahresb. f. r. Ch. 1875, 202.
3) Berl. Ber. **9**, 1253. Wien. Ber. **73**, II, 267. Compt. rend. **82**, 989.
4) Berl. Ber. **9**, 244; 1008; 1552.
5) Berl. Ber. **9**, 436; 988. 1459.
6) Berl. Ber. **9**, 461.
7) Berl. Ber. **9**, 1715.
8) Berl. Ber. **9**, 721; 1165.
9) Berl. Ber. **9**, 779. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 274; 1875, 202; 203.

sichtige Krystalle, die sich leicht verflüchtigen, etwas über 40° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, in Wasser bildet er untersinkende Tropfen. — Bei gemässigter Einwirkung der Schwefelsäure erhält man (auch neben CO^2) einen weissen krystallinischen Körper von der Formel des Nitroacetonitrils, $C^2H^2N^2O^2$. Er ist in kaltem Wasser, Aether und Alkohol vollkommen unlöslich, löst sich in heissem Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure unverändert. Schmilzt im Röhrchen bei 210° unter Zersetzung. Die wässrige Lösung röthet Lakmus. Von Quecksilberoxydsalzen fällt nur das Nitrat einen weissen, flockigen Niederschlag. Silbernitrat gibt weissen, amorphen Niederschlag, der besonders beim Erwärmen rasch schwarz wird. Die Quecksilberverbindung ist bei 100° getrocknet $(C^2HN^2O^2)^2Hg$; sie ist in heissem Wasser schwer löslich und verpufft beim Erhitzen. — $Ba(OH)^2$ spaltet beim Kochen unter Bildung eines Ba-salzes; der saure Körper ist amorph, in Wasser, Aether und Alkohol löslich. Ba-salz krystallinisch = 32,3 % Ba. Ag-salz = 51,8 % Ag. — Zinn und HCl reduciren das Nitroacetonitril.

Von den Körpern, $C^6H^{11}N^9O^3$ und $C^7H^{13}N^{11}O^3$, die bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Ag-fulminat entstehen, sucht St. darzuthun, dass sie Guanidin-Derivate der Fulminursäure seien. Er bezeichnet sie als Fulmitri- und Fulmitetraguanurat.

Doppelsalze des Quecksilberfulminates. Hg-fulminat-Cyankalium, $C^2HgN^2O^2 \cdot CNK$, durch Lösen des Fulminates in CNK dargestellt, nadelförmige Krystalle, in kaltem Wasser und Alkohol leicht löslich. Zersetzt sich in wässriger Lösung schon auf dem Wasserbade. Durch Säuren wird das Fulminat wieder gefällt. — Hg-fulminat-Sulfocyankalium, $C^2HgN^2O^2 \cdot CNSK$, Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich. — Hg-fulminat-Sulfocyanommonium. Ebenfalls Blättchen.

Ueber die rothe Verbindung die sich bei Einwirkung von Ferrocyancalium auf Knallquecksilber bildet. (E. W. Davy [1]).)

Sulfocyansäure. Nach P. Miquel [2]) rührt die rothe Färbung, die organische Stoffe unter dem Einflusse von CNSH erleiden, nicht von der Gegenwart des Eisens her, sondern ist einem organischen Farbstoffe zuzuschreiben.

Ueber das constante Vorkommen einer **Schwefelcyanverbindung** im **Harn** der Säugethiere. (R. Gscheidlen [3]).)

---

1) Ch. News. **33,** 47.
2) Bull. soc. chim. **26,** 442.
3) Arch. f. Physiol. **14,** 401.

Das Quecksilberoxyrhodanid $C^2N^2S^2Hg^4O^3$ A. Fleischers[1]) ist nach J. Philipp[2]) **Mercurammoniumoxyrhodanid,** $CNS(NH^2Hg) \cdot HgO$.

Acetophenonchlorid und Sulfocyankalium liefern das **Sulfocyanat,** $C^6H^5_CO_CH^2_SCN$, in schönen bei 75° schmelzenden Krystallen. Auch CNOK und CNK geben krystallinische Verbindungen. (O. Wallach und Dyckerhoff[3]).)

Sulfocyanate der Säureradicale. (P. Miquel[4]).) Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf trocknes Bleisulfocyanat entsteht das Acetylsulfocyanat, $C^2H^3O_SCN$, eine farblose Flüssigkeit von Sdp. 131 bis 132°. Besitzt brennenden Geschmack; die Dämpfe greifen die Augen heftig an. Sp. Gew. 1,151 bei 16°. Wasser zerlegt es bei 100° einerseits in Essigsäure und Sulfocyansäure, andererseits in Kohlenoxysulfid und Acetamid. — Benzoylsulfocyanat, $C^7H^5O_SCN$, analog erhalten, Flüssigkeit, die im Vacuum bei 200 bis 205° übergeht. Sp. Gew. 1,197 bei 16°. Verhält sich gegen Wasser ähnlich wie obige Verbindung.

Die **Acetylpersulfocyansäure**[5]), $C^2H(C^2H^3O)N^2S^3$, entsteht nach Ph. de Clermont[6]) beim Erhitzen von Persulfocyansäure mit Essigsäure-Anhydrid.

Phenylsenföl. Einwirkung von **Brom.** (B. Proskauer und E. Sell[7]).) Phenylsenföl und Brom liefern (bei Verdünnung mit $CHCl^3$) eine orangerothe krystallinische Masse $C^{14}H^{10}N^2S^3Br^2$ (wohl neben Isocyanphenyl). Sie ist in Chloroform nur wenig löslich und wird von Wasser, Alkohol und Eisessig rasch zersetzt. — Durch Wasser entsteht bei 100°: CO^2, H^2S, bromwasserstoffs. Anilin und das bromwasserstoffs. Salz einer Base, C^6H^5NO (neben der Base selbst). Diese Base ist in heissem Wasser nur wenig löslich, leicht löslich in Alkohol. Weisse Nadeln vom Schmp. 156°. In Salzsäure löslich, durch Alkalien fällbar. Platindoppelsalz krystallinisch. — Bei Einwirkung von Alkohol entsteht neben C^6H^5NO ein in schwefelgelben Nadeln krystallisirender Körper $C^{14}H^{10}N^2S^3$. Vollkommen unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. Schmp. 152°. — Eisessig erzeugt dasselbe Product $C^{14}H^{10}N^2S^3$. — Dieser gibt, mit Alkohol digerirt, H^2S und SO^2; mit HCl: CO^2, SO^2, H^2S und $C^6H^5NH^2$; mit H^2 in alkoholischer Lösung: Anilin und Mercaptan;

---

1) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 204.
2) Ann. Ch. **180,** 341.
3) Berl. Ber. **9,** 1216.
4) Bull. soc. chim. **25,** 12.
5) Nencki u. Leppert: Acetylpersulfocyansäureäther. Jahresb. f. r. Ch. 1873, 196.
6) Bull. soc. chim. **25,** 525. Compt. rend. **82,** 1103.
7) Berl. Ber. **9,** 1262.

mit Cu: Senföl und Isocyanphenyl. Alkalisches Bleihydrat bildet Diphenylharnstoff.

Phenylsenföl und Schwefelwasserstoff geben Schwefelkohlenstoff und Diphenylsulfoharnstoff. (P. u. S.)

Phenylsenföl liefert, mit alkoh. Kali behandelt, **Phenylsulfocarbaminsäureäther,** $C^6H^5_NH_CS_OC^2H^5$. — Analog verhält sich Allylsenföl. (R. Schiff[1]).)

Verhalten von **Cyanamid, Dicyandiamid** und **Melamin** beim **Erhitzen.** (E. Drechsel[2]).) Cyanamid verwandelt sich nur in Dicyandiamid. (Durch Ueberführung in Dicyandiamidin und Nachweis des letztern mit Kupferlösung und Natronlauge zu erkennen.) — Dicyandiamid schmilzt beim Erhitzen und entwickelt NH^3; bei stärkerer Hitze entsteht ein weisses Sublimat von Melamin, während NH^3 entweicht und ein gelber Rückstand bleibt. Bei raschem Erhitzen entsteht neben Melamin noch etwas Cyanamid. — Melamin lässt sich (unter dem Schmelzpunkt) fast vollständig unzersetzt in Krystallen sublimiren.

Benzoylchlorid auf **Cyanamid** und **Natriumcyamid.** (G. Gerlich[3]).) Benzoylchlorid und Cyanamid liefern weder bei Gegenwart von Aether, noch für sich erhitzt ein Benzoylcyamid. Im letztern Falle entsteht vielleicht ein Monobenzoylmelamin, $C^3N^6H^5_C^7H^5O$. — Benzoylchlorid und trocknes Natriumcyamid geben Benzoylammelin, Benzonitril, Kohlensäure und Chlornatrium. Das Benzoylammelin, $C^3N^3(OH)(NH^2)(NHC^7H^5O)$, wird aus alkoholischer Lösung als schwach gelblicher, voluminöser Niederschlag gefällt, trocknet zur braunen, spröden, harzartigen Masse ein, die beim Pulverisiren wieder hellgelb wird. Zerfällt beim Erhitzen in CO^2, Cyanamid und Benzonitril. — Benzoylchlorid und Natriumcyamid bei Gegenwart von Aether geben Benzoylcyamid und Chlornatrium. Das Benzoylcyamid zersetzt sich schon bei seiner Bildung und in ätherischer Lösung theilweise in CO^2, Benzonitril und Cyanamid; bei längerer Digestion der ätherischen Lösung polymerisirt es sich theilweise zu Tribenzoylmelamin, $C^3N^6H^3(C^7H^5O)^3$. Gelbes Pulver, geruchlos, in Schwefelsäure und Phenol löslich, durch Zusatz von Wasser, beziehentlich Alkohol, wieder abgeschieden. Schmilzt bei 275° unter theilweiser Zersetzung. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom gibt es CO^2, CNH, Benzonitril, Dibenzoyldicyandiamid und Pseudotriphenylmelamin. — Dibenzoyldicyandiamid, $C^2N^2H^2(C^7H^5O)^2$, weisses Sublimat, leicht in

1) Berl. Ber. **9**, 1316.
2) J. pr. Ch. **13**, 330.
3) J. pr. Ch. **13**, 270.

Alkohol, etwas weniger leicht in Aether, schwer in Wasser löslich. Schmp. 112°. — Pseudotriphenylmelamin, $C^3N^6H^3(C^6H^5)^3$. Sublimirte in glänzenden gelben Nadeln, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Löst sich in Phenol und wird durch Alkohol als gelbes, kryst. Pulver gefällt. Schmilzt noch nicht bei 360°. — Benzoylcyamid, in ätherischer Lösung mit Natriumalkoholat versetzt, gibt Natriumbenzoylcyamid, das beim Erhitzen in Benzonitril und cyans. Natrium zerfällt.

Melamin. Verhalten beim Erhitzen vgl. pag. 209. Es löst sich in kochendem, absolutem Alkohol, wenn auch schwer; in heissem conc. Glycerin ist es ziemlich leicht löslich, krystallisirt bei längerem Stehen sehr schön aus. — Das schwefels. Melamin krystallisirt mit wechselndem Wassergehalt: $(C^3N^6H^6)^2 \cdot H^2SO^4 + 2H^2O^4$ oder $2[(C^3N^6H^6)^2H^2SO^4] + 3H^2O$, entspr. 20,72 und 21,22 % H^2O. (E. Drechsel [1]).)

Ammelid, Melamin. (J. H. Jäger [2]).) J. untersuchte das Verhalten des Melams gegen Schwefelsäure, worüber bekanntlich wiedersprechende Angaben vorliegen. — Bei niederer Temperatur (bis zu 100°; nach Liebig's Vorschrift) entsteht schwefels. Melamin, anscheinend neben Ammelin; dagegen weder Liebig's Ammelid, $C^6H^9N^9O^3$, noch Gerhardt's Ammelid, $C^3H^4N^4O^2$ (Melanurensäure). — Erhitzt man mit SO^4H^2 auf 150°, so entsteht das Ammelid Gerhardt's, $C^3H^4N^4O^2$. Dieses scheint ein kryst. Ammoniaksalz zu bilden. — Melamin liefert mit SO^4H^2 bei 150° fast die theoretische Ausbeute an Ammelid $C^3H^4N^4O^2$. — Aus salpeters. Ammelin liess sich das Ammelid Liebig's, $C^6H^9N^9O^3$, ebenfalls nicht erhalten. Doch scheint ein constantes Product zu entstehen, das mit Säuren krystallinische Salze bildet.

Rhodanwasserstoffs. Melamin, $C^3N^6H^6 \cdot CNSH$, entsteht nach A. Claus und Lindhorst [3]), wenn man Sulfocyanammonium rasch auf 250° erhitzt und diese Temperatur bis zum Festwerden der Masse einhält. — Prismatische, schwach gelbe Krystalle, in heissem Wasser und Alkohol löslich, unzersetzt sublimirbar.

Carbodiphenylimid. (W. Weith [4]).) Bildet sich bei Einwirkung von Diphenylsulfoharnstoff, am leichtesten bei Gegenwart von HCl: Phenylsenföl und α-Triphenylguanidin. — Analog findet die Bildung des Phenylsenföls und jodwasserstoffs. α-Triphenylguanidins bei Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffs statt. Es entsteht zuerst Carbodiphenyl-

1) J. pr. Ch. **13,** 330.
2) Berl. Ber. **9,** 1554.
3) Berl. Ber. **9,** 1915.
4) Berl. Ber. **9,** 810.

imid und dieses setzt sich mit dem Rest des Diphenylsulfoharnstoffs um. Nebenbei entsteht etwas Diphenylharnstoff. — Bei Einwirkung von Ditolylsulfoharnstoff (Para) entsteht: Tolylsenföl (Nadeln vom Schmp. 26°, Sdp. 236°) und Diphenyltolylguanidin.

Diphenylharnstoff liefert bei der Einwirkung: Phenylcyanat und α-Triphenylguanidin. (Das salzs. Salz schmilzt bei 241 bis 242°; sublimirt vor dem Schmelzen.) — Bei Einwirkung des Phosphortrichlorürs auf Diphenylharnstoff entsteht Phenylcyanat und α-Triphenylguanidin, also wohl intermediär Carbodiphenylimid.

Das salzs. Carbodiphenylimid krystallisirt aus Benzol in glas- und diamantglänzenden Nadeln.

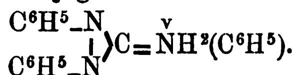
Cyananilid. (Monophenylcyanamid) bildet mit Schwefelwasserstoff Monophenylsulfoharnstoff. (W. Weith und Ad. Weber [1]).

Jodcyan und **Diamidobenzol.** (H. Hübner und F. Frerichs [2].) Jodcyan und Orthodiamidobenzol (Schmp. 102°) geben beim Zusammenreiben eine Base $C^{13}H^{12}N^4$, oder $C\left\langle\begin{matrix}NC^6H^4NH^2\\NC^6H^4NH^2\end{matrix}\right.$ oder $C\left(\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4\Big)^2$. Lange, goldgelbe Nadeln, in Alkohol sehr löslich und durch Wasser fällbar. Sublimirt sind sie roth wie Alizarin. Sulfat, $C^{13}H^{12}N^4 \cdot H^2SO^4 \cdot 2\frac{1}{2}H^2O$. Dunkelblaue Octaëder, in kochendem Wasser löslich. Salzs. Salze: a) $C^{13}H^{12}N^4 \cdot 2HCl$. Violette Blättchen. b) $C^{13}H^{12}N^4 \cdot HCl \cdot 2\frac{1}{2}H^2O$. Schwarzblaue Nadeln. Ersteres gibt schon über SO^4H^2 Salzsäure ab, letzteres kann bei 130° getrocknet werden. Nitrat, $C^{13}H^{12}N^4 \cdot 2NO^3H \cdot 2\frac{1}{2}H^2O$. Schwarzblaue Nadeln. — Die Base gibt mit Jodäthyl eine dunkle Masse. — Benzoylchlorid liefert die benzoylirte Base $C^{13}H^{11}N^4\text{-}(C^6H^5CO)$, die in kleinen, gelben Nadeln krystallisirt.

Jodcyan und p-Diamidobenzol geben eine in gelben Nadeln krystallisirende Base, die sich nach dem Verflüchtigen in gelben Nadeln verdichtet.

Krystallform und Circularpolarisation des kohlens. Guanidins (tetragonal.). Krystallf. des schwefels. Guanidins (regulär) und des milchsauren Guanidins (rhombisch). (C. Bodewig [3].)

α-Triphenylguanidin ist nach W. Weith [4]).



$$\begin{matrix}C^6H^5\text{-}N\\ \mid\\ C^6H^5\text{-}N\end{matrix}\Big\rangle C=\overset{v}{N}H^2(C^6H^5).$$

1) Berl. Ber. **9**, 820.
2) Berl. Ber. **9**, 776.
3) Pogg. Ann. **157**, 122; 125.
4) Berl. Ber. **9**, 819.

β-Guanidpropionsäure. (E. Mulder [1]).) Beim Erhitzen scheint kein Wasser auszutreten. — Salzs. Salz, $C^4H^7N^3 \cdot HCl + aq.$, Nadeln, sehr hyproskopisch.

Guanamine [2]). — **Propylenguanamin,** $C^6H^{11}N^5$, aus butters. Guanidin dargestellt, krystallisirt wasserfrei in viereckigen Tafeln mit rechtem Winkel oder in krummflächigen Sphenoïden. Löst sich in 35,7 Thln. Wasser bei 14,5°, in 7 Thln. bei 100°. Wird aus wässriger Lösung durch NaOH gefällt, dagegen nicht durch NH^3. In Alkohol leicht löslich. Bildet mit den Säuren krystallinische, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Salze. Salzs. Salz, $C^6H^{11}N^5 \cdot HCl$, rhombische Säulen oder Blättchen. Enthält Krystallwasser (1 ½ Mol.). Das Silbersalz, $C^6H^{11}N^5 \cdot AgNO^3$, ist krystallinisch. — **Isopropylenguanamin,** $C^6H^{11}N^5$, aus isobutters. Guanidin dargestellt, krystallisirt rhombisch, in spitzen Rhomboëdern oder in Prismen mit beiden Rhomboëdern. Löst sich in 48,6 Thln. siedenden Wassers, bei 18° in 176,7 Thln. Löst sich in Alkohol schwerer als Propylenguanamin. Wird durch NH^3 gefällt. Salpeters. Salz, $C^6H^{11}N^5 \cdot NO^3H$, kleine aus concentrischen Nadeln bestehende Drusen. Silbersalz, $C^6H^{11}N^5 \cdot AgNO^3$, prismatische Krystalle. (M. Nencki [3]).)

Butylenguanamin, $C^7H^{13}N^5$, aus valerians. Guanidin (Valeriansäure des Gährungsamylalkohols) bereitet, weisse rhombische Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, viel leichter in heissem, sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether. Schmp. 172 bis 173°, Erstarrungspunkt 127°. Wasserfrei. Bildet nur mit starken Mineralsäuren Salze; das essigs. Salz (Nadeln) zersetzt sich schon an der Luft. Salzs. Salz, $C^7H^{13}N^5 \cdot HCl$, radial geordnete Nadeln, in Wasser äusserst leicht löslich. Sulfat, $C^7H^{13}N^5 \cdot H^2SO^4$, glänzende Blättchen (Aggregate von Nadeln). Silbersalz, $C^7H^{13}N^5 \cdot AgNO^3$, zarte glitzernde Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich. — **Amylenguanamin,** $C^8H^{15}N^5$, aus (Gährungs-)capronsaurem Guanidin, weisse, glitzernde Kryställchen (mikrosk. quadratische Pyramiden), sehr schwer löslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol. Schmp. 177 bis 178°, Erstarrungsp. bei 144°. Salzs. Salz, $C^8H^{15}N^5 \cdot HCl$, flache Nadeln oder perlmutterglänzende Säulen. (E. Bandrowski [4]).)

Spaltungsproducte des **Aceto(Methylen-)Guanamins.** (M. Nencki [5]).) Bei Einwirkung von conc. Alkalien entsteht das Guanid, $C^4N^4H^6O$, neben NH^3. Es entsteht die krystallinische Kali-

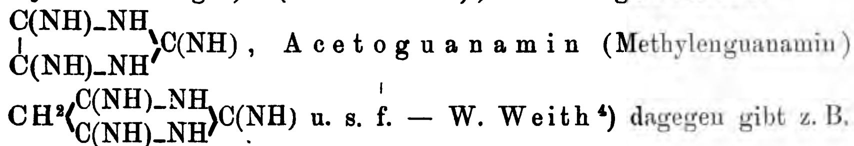
---

1) Berl. Ber. **9,** 1905. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 217.
2) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 270.
3) Berl. Ber. **9,** 228.
4) Berl. Ber. **9,** 240.
5) Berl. Ber. **9,** 232.

verbindung; aus der Lösung derselben wird durch Essigsäure das Guanid als weisser, krystallinischer Niederschlag ausgefällt. In Wasser, Alkohol, verdünnter Essigsäure und Ammoniak unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren, womit es leicht lösliche krystallinische Salze liefert. In Alkalien leicht löslich. Salzs. Salz, $C^4N^4H^6O \cdot HCl$, rhombische Nadeln. Kaliverbindung, $C^4N^4H^6O \cdot KOH \cdot 1\frac{1}{2}H^2O$. Natronverbindung, $C^4N^4H^6O \cdot NaOH \cdot H^2O$. Silbersalz, $C^4N^4H^6O \cdot AgNO^3$, kryst. Niederschlag. — Conc. SO^4H^2 führt das Acetoguanamin in Guanamid, $C^4N^3H^5O^2$ über. Dieses ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Säuren und Alkalien, nur wenig löslich in Alkohol; krystallisirt in kleinen rhombischen Nadeln. Salzs. Salz, $C^4N^3H^5O^2 \cdot HCl$, weisse Nadeln. Platindoppelsalz, $(C^4N^3H^5O^2 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4 \cdot 4H^2O$, gelbe, concentrisch gruppirte Nadeln. — Salpetersäure oxydirt das Guanamid zu Cyanursäure. — Chlor bildet aus Guanamid einen Dichlorguanamidin genannten kryst. Körper, $C^4N^3Cl^2H^5O^3$, der ebenfalls in Cyanursäure (neben CH^2Cl^2?) sich überführen lässt. — Brom liefert Tribromguanamidin, $C^4N^3Br^3H^4O^3$ (?), das leicht (durch Wasser) in Cyanursäure und Bromoform zerfällt. — Unter andern Umständen liefert Chlor Dichlorguanamin, $C^4N^5H^5Cl^2$, am besten aus Essigsäure krystallinisch zu erhalten. Rhombische Nadeln. Platindoppelsalz $(C^4H^5Cl^2N^5)2HCl \cdot PtCl^4$; krystallinisch. Silbersalz, $C^4H^5Cl^2N^5 \cdot NO^3Ag$, krystallinisch. (»Das ursprünglich durch Einwirkung von Chlor auf Guanamin erhaltene« (unlösliche) »Product besitzt saure Eigenschaften und geht durch Einwirkung von Säuren in einen basischen Körper« (s. o.) »von gleicher Zusammensetzung über.«)

Formoguanamin wird von den verschiedenen Reagentien nicht angegriffen oder bei anhaltender Einwirkung vollständig zerstört. (M. Nencki [1]).) Butylenguanamin verhält sich dem Acetoguanamin analog. Es wurde das Butylenguanamid $C^7H^{11}N^3O^2$ und daraus bei Oxydation Cyanursäure erhalten. (E. Bandrowski [2]).)

Ueber die **Constitution der Guanamine** (und der polymeren Cyanverbindungen). (M. Nencki [3]).) Formoguanamin:



$$\begin{matrix} C(NH)\text{–}NH \\ | \\ C(NH)\text{–}NH \end{matrix} \rangle C(NH)$$, Acetoguanamin (Methylenguanamin)

$$CH^2 \langle \begin{matrix} C(NH)\text{–}NH \\ C(NH)\text{–}NH \end{matrix} \rangle C(NH)$$ u. s. f. — W. Weith [4]) dagegen gibt z. B.

---

1) Berl. Ber. 9, 232.
2) Berl. Ber. 9, 242.
3) Berl. Ber. 9, 244.
4) Berl. Ber. 9, 458.

dem Formoguanamin $CH\langle{N-C(NH) \atop NH-C(NH)}\rangle NH$, dem Acetoguanamin $CH^3-C\langle{N-C(NH) \atop NH-C(NH)}\rangle NH$ u. s. f. A. Claus[1]) gibt für das Acetoguanamin die Formel

$$\begin{array}{lll} CH^3-C{=}N & & -C(NH^2) \\ \quad | & & \quad | \\ \quad N{=}C(NH^2)-N & & \end{array}.$$

Amide der Kohlensäure.

Acetylurethan wird durch alkohol. Ammoniak in Essigäther und Urethan gespalten. — **Acetyloxamethan** liefert Oxamid, Acetamid und Alkohol. — **Benzoylallophansäureäther,** $C^2H^5-O-CO-NH-CO-NH-C^7H^5O$. Asbestartige Krystallmasse. Schmp. 163°. In siedendem Alkohol ziemlich löslich, in kaltem Alkohol, Aether und Wasser fast nicht. Alkoholische Kalilauge spaltet in Benzoesäure, Alkohol, CO^2 und NH^3. Alkohol. Ammoniak liefert Allophansäureäther und Benzoeäther (neben etwas Benzamid). Bei trockener Destillation entsteht Cyanursäure und Benzoeäther. — Bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxamethan entstanden Benzoesäure, Benzonitril und Benzoeäther. (A. Kretzschmar[2]).) K. berichtet noch über einige andere Versuche ähnlicher Richtung mit negativen Resultaten.

Oxyphenyl-Urethane. (E. Groenvik[3]).) Amidophenol (aus flüchtigem Nitrophenol) und Chlorkohlensäureäther liefern das m-Oxyphenylurethan. $C^2H^5-O-CO-NH-C^6H^4OH$. Krystallisirt aus Alkohol-Aether in anorthischen Prismen. (Krystallbesch. v. J. F. Wük). Schmp. 85°. Bei trockener Destillation entsteht m-Oxicarbanil $CO{=}N-C^6H^4OH$, seideartige Nadeln, Schmp. 136 bis 138°. Silbersalz $CONC^6H^4OAg$, käsiger Niederschlag. NH^3 (bei 160°) führt das Oxycarbanil in Amidophenol über.

o-Oxyphenylurethan (aus o-Amidophenol), klinorhombische Krystalle vom Schmp. 120°.

Nachweis der **Carbaminsäure** in thierischen Flüssigkeiten. (F. Hofmeister[4]).) H. zeigt, dass nach der von E. Drechsel[5]) angewendeten Methode man überall Carbamat entdecken wird, wo kohlensaure Salze in alkalischer Lösung mit Substanzen

---

1) Berl. Ber. **9,** 721.
2) Inauguraldissertation. Nach C.Bl. 1876, 233. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 277; 1875, 219.
3) Bull. soc. chim. **25,** 177.
4) J. pr. Ch. **14,** 173. Arch. f. Physiol. **12,** 337. C.Bl. 1876, 345.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 218.

zusammentreffen, welche durch Alkalien leicht unter Ammoniakentwickelung zersetzt werden.

Oxysulfocarbamins. Ammonium liefert beim Entschwefeln mit Quecksilberoxyd zuerst cyans. Ammonium $CO{=}N{-}NH^4$; erst dieses geht dann in Harnstoff über. — Analog setzt sich sulfocarbamins. Ammonium in Rhodanat um. (A. Fleischer [1].)

Harnstoff. Bestimmung mittelst Chlorkalk. (Jaillard [2].) Harnstoff im Blut. (P. Picard [3]).

Mehrfach substituirte Harnstoffe. (W. Michler [4].) — Das aus $COCl^2$ und Diphenylamin entstehende **Diphenylharnstoffchlorid** [5]), $Cl{-}CO{-}N(C^6H^5)^2$, zerfällt mit alkoholischem Kalihydrat in Chlorkalium, Diphenylamin und Kaliumcarbonat. — Ammoniak liefert damit den **unsymmetrischen Diphenylharnstoff,** $NH^2{-}CO{-}N(C^6H^5)^2$. Lange Krystallnadeln von Schmp. 189°. In Alkohol löslich. KOH spaltet in Diphenylamin, CO^2 und NH^3. Ebenso wirkt NH^3 bei höherer Temperatur. Bei trockener Destillation entsteht Diphenylamin und Cyansäure. — **Triphenylharnstoff,** mit Anilin erhalten, weisse Nadeln, $NH(C^6H^5){-}CO{-}N(C^6H^5)^2$, Schmp. 136°. KOH spaltet in Anilin, CO^2 und Diphenylamin. Anilin führt in Carbanilid (und Diphenylamin) über. — **Tetraphenylharnstoff.** $N(C^6H^5)^2{-}CO{-}N(C^6H^5)^2$, analog dargestellt, weissgelbe Kryställchen, Schmp. 183°. HCl spaltet in Diphenylamin und CO^2. — Unsymmetrischer **Diphenyldiäthylharnstoff,** aus dem Harnstoffchlorid und Diäthylamin, $N(C^2H^5)^2{-}CO{-}N(C^6H^5)^2$, besitzt eigenthümlichen Geruch, löst sich leicht in Alkohol. Blättrige Krystalle vom Schmp. 54°. KOH bildet CO^2, Diäthylamin und Diphenylamin. — Ein isomerer Harnstoff wurde erhalten durch Einwirkung von Aethylanilin auf Aethylphenylharnstoffchlorid ($Cl{-}CO{-}N(C^6H^5)(C^2H^5)$), aus Aethylanilin und $COCl^2$; weisse Nadeln vom Schmp. 52°. Der symmetrische Diphenyldiäthylharnstoff. $N(C^6H^5)(C^2H^5){-}CO{-}N(C^6H^5)(C^2H^5)$ bildet Krystalle vom Schmp. 79°. — **Triphenyläthylharnstoff,** $N(C^6H^5)^2{-}CO{-}N(C^6H^5)(C^2H^5)$, aus Diphenylharnstoffchlorid und Aethylanilin, kleine Nadeln. — p-Toluidin (W. Michler und H. Scheuré [6]) und Diphenylharnstoffchlorid geben **Diphenyltolylharnstoff,** $NH(C^7H^7){-}CO{-}N(C^6H^5)^2$, weisse Nadeln, Schmp. 130°. Liefert mit Toluidin den Diphenylditolylharnstoff; Schmp. 256°.

---

1) Berl. Ber. **9,** 436.
2) Arch. Pharm. [3], **9,** 268 aus Répert. d. Pharm. 1875. Nr. 18. p. 557.
3) Compt. rend. **83,** 1179.
4) Berl. Ber. **9,** 396; 711; 715.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 220.
6) Berl. Ber. **9,** 713.

KOH spaltet in Diphenylamin, Toluidin und CO^2. — o-Toluidin wirkt ähnlich auf das Chlorid.

Monophenylharnstoff, aus Phenylcyanat und NH^3 oder aus salzs. Anilin und CNOK, bildet Krystalle vom Schmp. 144° bis 145°. (W. Weith[1].) Gibt mit Anilin: Ammoniak und Diphenylharnstoff. (W. Weith[2].)

Diphenylharnstoff zerfällt, mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, in Anilin und Harnstoff. Analog verhält sich Diphenylsulfoharnstoff, nur entsteht hier grösstentheils Rhodanammonium. (A. Claus und Mählmann[3].)

Monotolylharnstoff (Para) gibt mit p-Toluidin: neben NH^3 **Ditolylharnstoff.** Dieser krystallisirt aus Alkohol in farblosen, flimmernden Nadeln. Schmp. 255°. (W. Weith[4].)

Benzidinharnstoff, $\left.\begin{matrix} C^6H^4-NH \\ | \\ C^6H^4-NH \end{matrix}\right\rangle CO$, durch Erhitzen von Benzidin und Harnstoff mit Alkohol dargestellt, zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Benzidin und Harnstoff. (A. Claus und Oppermann[5].)

Bei Entschwefelung von **Sulfoharnstoff** mit alkalifreiem Quecksilberoxyd erhielt G. Gerlich[6]) zuweilen einen weissen krystallinischen Körper, der sich sehr rasch zersetzte. Er hält ihn für den **Quecksilbersulfoharnstoff,** CSN^2H^2Hg.

Sulfoharnstoff, Verbindungen mit Metallsalzen. (R. Maly[7].) Sulfoharnstoff-Zinkchlorür, $2(CSN^2H^4) \cdot ZnCl^2$. Farblose Prismen, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich. Sulfoharnstoff-Zinnchlorür, $2(CSN^2H^4) \cdot SnCl^2$; durch Vermischen der Lösungen erhalten. Sulfoharnstoff-Quecksilberchlorid, $2(CSN^2H^4) \cdot HgCl^2$. Schneeweisser, krystallinischer Niederschlag. Mikroskopische Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol unlöslich. Sodalösung verursacht die Bildung von HgS. Sulfoharnstoff-Quecksilberjodid, $CSN^2H^4 \cdot HgJ^2$. Schwach gelbe, glänzende Nadeln, in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol löslich. Sulfoharnstoff-Cadmiumsulfat, $2(CSN^2H^4) \cdot CdSO^4$. Weisse Prismen, in Wasser ziemlich leicht löslich. Sulfoharnstoff und Silberharnstoff liefern Dicyandiamid, neben Harnstoff und Cyanamid. — Oxals. Silber gibt mit Sulfoharnstoff[8]) neben Ag^2S nur Oxalsäure und Cyanamid. (R. Maly[7].)

---

1) Berl. Ber. **9,** 816.
2) Berl. Ber. **9,** 820.
3) Berl. Ber. **9,** 694.
4) Berl. Ber. **9,** 821.
5) Berl. Ber. **9,** 694.
6) J. pr. Ch. **13,** 291.
7) Berl. Ber. **9,** 172 (unter Mitwirkung v. Pircher u. L. Liebermann)
8) vgl. Claus, Jahresb. f. r. Ch. 1875, 225.

Sulfoharnstoff und Metallsalze. (A. Claus und Rimbach [1]).) Quecksilberchlorür und Sulfoharnstoff liefern neben Quecksilber die Quecksilberchloriddoppelsalze. — Quecksilberchlorid bildet 2 Verbindungen: $4(CSN^2H^4) \cdot HgCl^2$, grosse Krystalle, in Wasser löslich; $2(CSN^2H^4)HgCl^2$, weisser Niederschlag (vgl. oben R. Maly). — Die aus oxals. Silber und Sulfoharnstoff erhaltene Substanz ist eine Verbindung $6(CSN^2H^4) \cdot C^2O^4Ag^2$. Glasglänzende, nadelförmige Krystalle, die bei 60° schon durch Wasser zersetzt werden. — Trichloressigsäure und Sulfoharnstoff scheinen sich nicht zu addiren, sondern unter Zersetzung auf einander zu wirken.

Phenylsulfoharnstoff, $NH^2\text{-}CS\text{-}NHC^6H^5$, entsteht nach Ph. de Clermont [2]) beim Eindampfen eines Gemisches von Anilinchlorhydrat und Ammoniumsulfocyanat. Schmilzt bei 154° s. a. pag. 236. Wird durch Ammoniak (bei 130 bis 140°) in Ammoniumsulfocyanat und Anilin zerlegt. — Salzsäure löst in der Kälte, bei höherer Temperatur spaltet sie in CO^2, H^2S, NH^4Cl und $C^6H^5NH^3Cl$. — Bei 180° zersetzt er sich und es entstehen: $CNSNH^4$, NH^3, $NH^2C^6H^5$, NH^4SH und $CS(NC^6H^5)^2$. Analog wurden dargestellt (Ph. de Clermont und Wehrlin [3])): **Cresylsulfoharnstoff** aus p-Toluidinchlorhydrat, $C^7H^7NH\text{-}CS\text{-}NH^2$, farblose bei 188° schmelzende Blätter, in Wasser und Aether schwer löslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich. **Naphtylsulfoharnstoff**, $C^{10}H^7\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH^2$, aus Naphtylaminsulfat und KSCN. Prismen vom Schmp. 198°. Wenig löslich in Wasser und Aether, ziemlich löslich in heissem Alkohol.

Sulfoharnstoffe der Säureradicale. — Die Sulfocyanate der Säureradicale, vgl. pag. 208, addiren direct Ammoniak etc. (P. Miquel [4])) und liefern Sulfoharnstoffe.

Aus Acetylsulfocyanat entsteht je nachdem Acetylsulfoharnstoff, $NH^2\text{-}CS\text{-}NHC^2H^3O$ [5]), oder eine dicke gelbe Flüssigkeit, durch Wasser sofort zersetzt, unlöslich in Aether und CS^2, vielleicht eine Verbindung von Acetamid und CNSH. Bei Destillation entstehen: NH^3, H^2S, NH^4SH und Acetamid. — Benzoylsulfoharnstoff, $NH^2\text{-}CS\text{-}NHC^7H^5O$. Farblose Prismen vom Schmp. 171°; viel beständiger (entsteht auch bei Anwendung wässrigen Ammoniaks). Wasser löst schlecht, Alkohol gut, Aether und CS^2 nur wenig. Säuren spalten Benzamid ab.

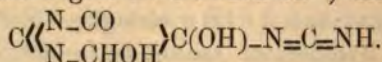
Anilin bildet mit Acetylsulfocyanat den Phenyl-

1) Berl. Ber. **9**, 226. Vgl. l. c.
2) Bull. soc. chim. **25**, 242. Compt. rend. **82**, 512.
3) Bull. soc. chim. **26**, 125. Compt. rend. **83**, 347.
4) Bull. soc. chim. **25**, 104. 252.
5) Nencki, Jahresb. f. r. Ch. 1873, 210.

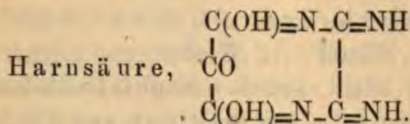
acetylsulfoharnstoff, $C^2H^3O_NH_CS_NH_C^6H^5$. Krystallblätter vom Schmp. 168 bis 169°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Gibt ein Chlorhydrat und ein Bromhydrat; bei längerer Einwirkung der Säuren entstehen Anilinsalze. — Phenylbenzoylsulfoharnstoff, $C^7H^5O_NH_CS_NHC^6H^5$, analog dargestellt. Seideglänzende, biegsame Nadeln, Schmp. 149°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkoholäther. Bei Einwirkung von Wasserstoffsäuren entsteht Benzanilid. — Benzylbenzoylsulfoharnstoff, $C^7H^5O_NH_CS_NHC^7H^7$. Prismen vom Schmp, 145°.

Harnsäuregruppe.

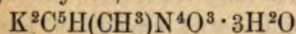
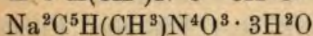
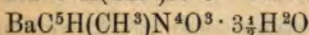
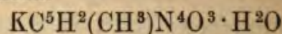
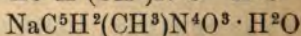
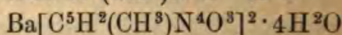
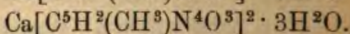
Der **Harnsäure** gibt E. Grimaux [1]) die Formel:



Constitution von Harnstoff, Harnsäure etc. (J. W. Mallet [2]).) Z. B. Harnstoff, $NH^2_C\langle^{OH}_{NH}$,



Methylharnsäure. (H. Hill [3]).) Dieselbe wurde aus harns. Blei und Jodmethyl (bei 150 bis 160°) dargestellt. Kleine dünne, wahrscheinlich orthorhombische Prismen. Löslich in etwa 250 Thln. siedenden Wassers, beinahe unlöslich in kaltem Wasser und siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Kali- und Natronlauge, durch Salzsäure gefällt. Löst sich in kalter conc. Schwefelsäure. Gibt Murexidreaction. — Die Salze (O. R. Jackson) sind leicht löslich in Wasser. Neutrale Salze gibt die Säure mit den Hydroxyden, saure mit den Carbonaten.

$K^2C^5H(CH^3)N^4O^3 \cdot 3H^2O$	$KC^5H^2(CH^3)N^4O^3 \cdot H^2O$
$Na^2C^5H(CH^3)N^4O^3 \cdot 3H^2O$	$NaC^5H^2(CH^3)N^4O^3 \cdot H^2O$
$BaC^5H(CH^3)N^4O^3 \cdot 3\frac{1}{2}H^2O$	$Ba[C^5H^2(CH^3)N^4O^3]^2 \cdot 4H^2O$
	$Ca[C^5H^2(CH^3)N^4O^3]^2 \cdot 3H^2O$.

Auch ein neutrales Ca-salz wurde erhalten; es krystallisirt wie das Ba-salz in feinen Nadeln.

Mit Salzsäure liefert die Methylharnsäure: Methyl-

---

1) vgl. Bull. Acad. Belg. **42,** 940.
2) Sill. americ. J. **11,** 185.
3) Berl. Ber. **9,** 370; 1090. Sill. amer. **12,** 428.

amin, Ammoniak, Kohlensäure und Glycocoll. — Kaliumpermanganat führt über in Methylallantoin, wohl neben Methylallantoinsäure. Methylallantoin, $C^4H^5(CH^3)N^4O^3$, monokline Prismen, leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem und in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Silbersalz, durch NH^3 gefällt, $C^4H^4(CH^3)N^4O^3Ag$, Prismen. — Methylallantoïn wird durch Jodwasserstoff in Methylhydantoïn übergeführt. Einmal wurde bei längerer Einwirkung Sarkosin erhalten. — Salpetersäure bildet Methylalloxan, eine in alkalischer Lösung sehr unbeständige, in saurer Lösung sehr beständige Verbindung. Gibt mit NH^3 Purpurfarbe. — Das methylalloxansaure Calcium, $C^4H(CH^3)N^2O^5Ca$ (durch NH^3 aus der alkoholischen Lösung gefällt; bei umgekehrtem Verfahren mit 20,88 % Ca, 10,75 % N) liefert Methylamin. — Durch längeres Kochen mit Salpetersäure liefern die Methylharnsäure und das Methylalloxan Methylparabansäure [1]), $C^4N^2H^4O^3$. Concentrische Prismen, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Gibt mit $CaCl^2$ erst nach Zusatz von NH^3 in der Hitze Niederschlag. $AgNO^3$ fällt nur in conc. Lösungen. Schmilzt bei 149,5° und sublimirt leicht bei höherer Temperatur. Silbersalz, mit NH^3 gefällt, $C^4H^3N^2O^3Ag$, Nadeln. Löst sich in heissem Wasser und krystallisirt dann in mikroskopischen, flachen rhombischen Tafeln.

Hill hat auch die **Dimethylharnsäure** dargestellt.

Hydurilsäure. (J. Murdoch und O. Döbner [2]).) Ihr Ammoniumsalz (1 Mol.) entsteht quantitativ neben Oxalsäure, CO^2 und CO beim Erhitzen des luftrockenen Alloxantins (2 Mol. auf 170°) unter Mitwirkung des Krystallwassers. Bei Ueberschuss von Wasser entsteht keine Hydurilsäure, da sie sich mit Wasser zersetzt. Ebenso liefert lufttrockenes Alloxan (doch nur in zugeschmolzenen Röhren) hydurils. Ammoniak, $C^2H^2O^4$, CO^2 und CO. Hydurilsäure entsteht auch (neben den anderen Producten) bei Reduction des Alloxantins mittelst Schwefelwasserstoffs.

Dialurs. Salze. (N. Menschutkin [3]).) Bei den verschiedenen Darstellangsmethoden (nach Liebig und Wöhler, nach Strecker und bei Einwirkung von H^2S auf Alloxantin) entstehen Salze der Reihe $C^7H^8M^2N^4O^{10}$; bei öfterem Umkrystallisiren (bei Gegenwart der entsprechenden Carbonate) entstehen dann erst

1) Dessaignes, Ann. Ch. Ph. **97**, 343. Strecker, Ann. Ch. Ph. **118**, 164.

2) Berl. Ber. **9**, 1102.

3) Ann. Ch. **182**, 70. Journ. d. russ. chem. Ges. **8**, 110.

die Salze der Reihe $C^4H^3MN^2O^4$ und diese gehen dann wieder beim raschen Umkrystallisiren sogleich in Salze $C^7H^8M^2N^4O^{10}$ über. — *Ammoniaksalze*, $C^7H^8(NH^4)^2N^4O^{10}$. Lange Nadeln; hat die *Eigenschaften* des von Liebig und Wöhler beschriebenen Salzes. Das Salz, $C^4H^3(NH^4)N^2O^4$, hat die *Zusammensetzung* dieses Salzes, ist aber körnig, besteht aus kleinen Blättchen (mikroskopischen Prismen). Färbt sich an der Luft rosa; ist in kochendem Wasser schwer löslich. — *Kaliumsalze*, $C^7H^8K^2N^4O^{10}$; entsteht aus *beiden* NH^4-salzen bei Einwirkung von $KC^2H^3O^2$. Gelbliche oder grünliche Nadeln, die sich an der Luft schwach rosa färben. Schwer in kochendem Wasser löslich. Gibt bei doppelter Umsetzung Salze von analoger Zusammensetzung. $C^4H^3KN^2O^4$; körniges Salz, das Salz *Strecker's*. — *Natriumsalze*. $C^7H^8Na^2N^4O^{10}$. Nach den verschiedenen Weisen wurde immer dieses Salz erhalten; ein Salz, $C^4H^3N^4N^2O^4$ konnte nicht dargestellt werden. Weisse Nadeln, schwer in kochendem Wasser löslich. Verliert bei 130° ½ Mol. Wasser und kann dann bis 160° erhitzt werden. Es entsteht dabei das Salz $C^{14}H^{14}Na^4N^8O^{19}$. — *Bariumsalz*: nur $C^7H^8BaN^4O^{10}$; kryst. weisser Niederschlag, fast vollständig unlöslich in kochendem Wasser. — *Calciumsalz*: gleicht dem Bariumsalz. — *Kupfersulfat* scheint unter Zersetzung ein Kupferoxydulsalz zu liefern, *Silbernitrat* wird momentan reducirt. — *Freie Säure*: nicht bekannt.

Tartronaminsäure. (N. *Mentschutkin* [1].) Ihr Natriumsalz ist eines der Zersetzungsproducte des *dialurs. Natriums* (s. o.) unter dem Einflusse des Wassers. (Es entweicht dabei CO^2 und NH^3). — *Freie Säure*, $C^3H^5NO^4$ (oder $NH^2\text{-}CO\text{-}CH(OH)\text{-}COOH$), nadelförmige oder prismatische Krystalle. In kaltem Wasser schwer löslich; wird auch von Alkohol und Aether gelöst, von letzterem sehr schwer. Schmilzt unter Zersetzung bei 160°. — *Silbersalz*, $C^3H^4AgNO^4$. Kleine Prismen mit 2 Endflächen oder verfilzte Nadeln. In der Kälte ist das Salz schwierig in Wasser löslich, leichter in der Wärme. — *Bleisalz*, $(C^2H^4NO^4)^2Pb \cdot \frac{1}{2}H^2O$. Nadelförmige Krystalle mit Seidenglanz, in heissem Wasser leicht löslich. — *Bariumsalz*: $(C^3H^4NO^4)^2Ba \cdot H^2O$. Undeutliche prismatische Krystalle; sehr leicht in Wasser löslich. — *Kaliumsalz*: $C^3H^4KNO^4 \cdot H^2O$. Prismatische, zuweilen gestreifte Krystalle. — Durch kochendes *Wasser* wird die *Tartronaminsäure* unter Bildung von *Glycolsäure* zersetzt. Ebenso liefert *salpetrige Säure Glycolsäure*. Beim Kochen mit *Barythydrat* entsteht dieses gleichfalls.

---

1) Ann. Ch. **182**, 82. Journ. d. russ. chem. Ges. **8**; Berl. Ber. **9**, 1030.

Parabansäure ist nach F. Salomon [1]): $C^2O^2{=}NH\left\langle\begin{matrix}NH\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$.

F. Salomon [2]) zeigte, dass **Oxalsäureäther** aus oxalurs. Silber und Jodäthyl [3]) identisch ist mit dem aus Harnstoff und Aethyloxalchlorid [4]). — Weisse, seidenglänzende Nädelchen, Schmp. 177 bis 178° (Zersetzung). — Salpeters. Silber (und NH^3) fällt das Disilbersalz der Parabansäure [5]), $C^3N^2Ag^2O^3 \cdot H^2O$. — Barytlösung gibt Niederschlag von oxals. Barium. — Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entsteht, vielleicht neben Harnstoff Oxalan (Oxaluramid). Mikroskopische Nädelchen. — Wasser oder verdünnte Säuren lieferten Oxalsäure oder oxals. Harnstoff.

Oxalurs. Kalium hat N. Mentschutkin [6]) nun auch in wasserfreien Blättchen erhalten.

Sulfhydantoïn scheidet mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, Schwefelcyanammonium aus, neben einem zweiten Spaltungsproduct. (A. Claus [7]).)

Allantoïn erhielt E. Grimaux [8]) beim Erhitzen von Gyoxylsäure mit Harnstoff. Es ist hienach



$$CO\left\langle\begin{matrix}NH{-}CO\\ \quad\;|\\ NH{-}C{-}NH{-}CO{-}NH^2.\end{matrix}\right.$$

E. Salkowski [9]) zeigte, dass die Harnsäure (bei Fütterungsversuchen) im Thierkörper in Allantoïn übergeht.

Die **Uroxansäure** zerfällt beim Kochen mit Wasser nach L. Medicus [10]) in Kohlensäure, Harnstoff und Glyoxalylharnstoff (Lantanursäure). Letztere wurde als Bariumsalz isolirt. Dieses, $(C^3H^3N^2O^3)^2Ba$, ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung liefert beim Verdunsten einen zähen Syrup. Durch Alkohol wird es in Flocken gefällt.

Guanin ist nach M. Nencki [11]) Guanid [12]),
$\left(CH^2\left\langle\begin{matrix}CO{-}NH\\ C(NH){-}NH\end{matrix}\right\rangle C(NH)\right)$, in dem ein Wasserstoff durch CN ersetzt ist.

---

1) Berl. Ber. **9**, 378.
2) Berl. Ber. **9**, 374.
3) Grimaux, Jahresb. f. r. Ch. 1874, 250.
4) Henry, Berl. Ber. **4**, 644.
5) Menschutkin, Jahresber. f. r. Ch. 1874, 292.
6) Ann. Ch. **182**, 75. Anm. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 293.
7) Berl. Ber. **9**, 694.
8) Bull. soc. chim. **26**, 482. Compt. rend. **83**, 62.
9) Berl. Ber. **9**, 719.
10) Berl. Ber. **9**, 1162.
11) Berl. Ber. **9**, 234.
12) vgl. Guanamin; pag. 213.

— Ist nach D. Pecile [1]) im Schweineharn enthalten, neben Xanthin und Spuren von Kreatinin.

Caffeïnzinnchlorür [2]), $SnCl^2 \cdot C^8H^{10}N^4O^2 \cdot HCl$. Monokline Krystalle; scheinen auf den ersten Blick drusig ausgebildete einfache Rhomboëder zu sein. Leicht löslich in Wasser. (R. Godefroy.)

---

1) Ann. Ch. **183**, 141.
2) Ph. Z. Russl. **15**, 673; Arch. Pharm. [3], **9**, 438.

Reihe der aromatischen Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-6}.

Benzolderivate.

Nomenclatur.

Das Verfahren der durchgreifenden **Chlorirung aromatischer** Verbindungen beschreibt G. Ruoff[1]). Die Resultate der einzelnen Versuche sind bei den betreffenden Substanzen, welche der Chlorirung unterworfen wurden, erwähnt.

F. Goppelsroeder hat seine Untersuchungen [2]) über die Einwirkung des **galvanischen Stromes auf aromatische** Verbindungen in einer ausführlichen Abhandlung [3]) zusammengestellt. Er beschreibt in dieser Abhandlung die Electrolyse der Lösungen von Anilinsalzen (Chlorhydrat, Sulfat, Nitrat) unter verschiedenen Bedingungen (kalt, warm, neutral, sauer), der Toluidin- (o- und p.) salze, der Gemische von Anilin- und Toluidinsalzen, sowie dieser Salze bei Gegenwart von KNO^3, KNO^2 und $KClO^3$ in wässriger Lösung, der Methylanilinsalze, der Diphenylaminsalze, des Methyldiphenylaminchlorhydrats, des Phenols, der Naphtylaminsalze und des Anthrachinons.

Nomenclatur **isomerer Benzolderivate.** Um in dem Namen der Verbindung gleichzeitig die Constitution auszudrücken, reichen in manchen Fällen die Präfixe, Ortho-, Meta- und Para- nicht aus, da es 2 Ortho- und 2 Metastellen gibt. Aug. Laubenheimer[4]) schlägt daher vor, die andere Orthostelle 6 mit Allortho- (zusammengezogen aus ἄλλος und ὀρθός) und die andern Metastelle, 5 mit Allometa (ἄλλος und μετά) zu bezeichen.

1) Berl. Ber. **9**, 1484.
2) Compt. rend. **82**, 331; 1199; 1392; Monit. scient. [3], **6**, 363; Dingl. pol. J. **221**, 75; vgl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1875, 280 und Art. Anilinfarben in diesem Bande.
3) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse; Lecture dans la séance du 11 Mai 1876.
4) Berl. Ber. **9**, 251, Anm.

Bezüglich der Nomenclatur der **Hydrazinverbindungen** macht E. Fischer [1]) folgende Vorschläge: Für Verbindungen, welche durch Eintritt von Säureradicalen in die Hydrazingruppe entstehen, soll die bei den gewöhnlichen Aminen allgemein eingeführte Endung »Amid« durch »Azid« ersetzt werden. Bei Harnstoffen und Säureamiden, welche gleichzeitig eine Amid- und Azidgruppe enthalten, wird dies durch die Beifügung der Silbe »semi« ausgedrückt.

Substitutionsproducte des Benzol's.

Das Auftreten von **Benzol** bei der Destillation von Harz mit überhitztem Wasserdampf hat Watson Smith [2]) constatirt, der auch beobachtete, dass wenn die Temperatur bei der Destillation des Harzes viel höher gehalten kein Benzol, wohl aber Toluol gebildet wurde.

Benzol und Natrium auf 180°, dann 18 Stunden auf 200 bis 250 erhitzt, wirken nicht auf einander ein, ebensowenig Kalium bei Gegenwart von fein zertheiltem Silber, ebensowenig Zink oder Zinkkupfer (bei Temperaturen bis 150°). Natrium und Benzol, in dem Phosphor gelöst ist, bilden unter 100° kein Metallphosphid und das Benzol bleibt unangegriffen, dabei wird ein Theil des Phosphors in amorphen Phosphor verwandelt. (W. R. H. [3]).) **Benzolkalium** durch 7stündige Einwirkung von blankem Kalium auf entwässertes Benzol bei 230 bis 250° erhalten, wird von H. Abeljanz [4]) als ein Gemenge von C^6H^5K und $C^6H^4K^2$ angesehen. An die Luft gebracht entzündet es sich unter Verbreitung eines an Diphenyl erinnernden Geruches mit explosiver Heftigkeit. Mit Aethylbromür liefert es neben C^2H^4, KBr und H^2 noch Diphenylbenzol vom Schmp. 205°, sowie eine Spur Diphenyl und etwas eines bei 222° siedenden, anisartig riechenden Oeles von der empirischen Formel, C^6H^8. Bei der Zersetzung von Benzolkalium mit H^2O bildet sich Diphenylbenzol und wenig Diphenyl. Benzol und $SbCl^5$ siehe pag. 107.

o-Dichlorbenzol. (F. Beilstein und A. Kurbatow [5]).)

m-Dichlorbenzol. (F. Beilstein und A. Kurbatow [6]).)

Tetrachlorbenzol (1, 3, 4, 5) aus gewöhnlichem Trichloranilin durch Glühen des mit Platinchlorid gefällten salpetersauren Diazosalzes mit Soda von F. Beilstein und A. Kurbatow [7]) dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen bei 50 bis

1) Berl. Ber. **9**, 883, Anm.
2) Ch. Soc. J. 1876, **2**, 29.
3) Ch. News. **34**, 24.
4) Berl. Ber. **5**, 1027; **9**, 10.
5) Ann. Ch. **182**, 94. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 297.
6) Ann. Ch. **182**, 97. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 297; 1875, 235.
7) Berl. Ber. **9**, 574.

51° schmelzenden, bei 246° (Thermometer in Dampf) siedenden Nadeln. Leicht in C^6H^6, CS^2 und Ligroïn löslich. Liefert mit NO^3H keine Spur Chloranil, sondern Tetrachlornitrobenzol, $C^6HCl^4NO^2$, in Nadeln anschiessend, bei 20 bis 22° schmelzend, in C^6H^6, CS^2 und heissem Wasser leicht löslich.

Dichlornitroanilin, Schmp. 171°, aus Benzol in rothen langen Nadeln krystallisirend, wird durch Erhitzen von Trichlonitrobenzol, Schmp. 58° mit alkoholischem Ammoniak erhalten.

Eine etwas detaillirtere Beschreibung der Versuche von E. Ador und A. Rilliet [1]), als die bereits im vorigen Jahresbericht [2]) berücksichtigte über die Constitution des Benzols, enthält die Resultate der Einwirkung von Brom auf 1,4 Nitrobrombenzol, 1,2 Nitrobrombenzol und 1,4 Phenylendiamin. Diese Versuche wurden angestellt um 1,2 Bibrombenzol synthetisch zu bereiten. Die Reactionen verlaufen weder glatt noch bei niedrigerer Temperatur, doch konnte in den beiden ersten Fällen mit ziemlicher Sicherheit 1,2 **Bibrombenzol** nachgewiesen werden.

Perbrombenzol, C^6Br^6, hat Emil Gessner [3]) durch energisches Bromiren aus Benzol erhalten. Es entsteht auch nach Wahl beim Erhitzen von Perbrommethan auf gegen 300° und bildet sich beim energischen Bromiren des Hexyljodids (aus Mannit) [4]). Es löst sich mässig in siedendem Benzol, Toluol, leichter in siedendem Anilin und Terpintinöl, dagegen schwieriger in kochendem Ligroïn, Eisessig und Chloroform und krystallisirt aus allen Lösungen, am schönsten aus Chloroform in langen, glänzenden Nadeln die über 310° noch nicht schmelzen; es sublimirt leicht in federbartähnlich gestreiften, oft zolllangen Nadeln.

Nitrobenzol schlägt E. Jaquemin [5]) vor, in Vergiftungsfällen dadurch nachzuweisen, dass man die betreffende Materie mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, die das Anilin zurückhält, während das Nitrobenzol aus dem Destillat mit Aether ausgeschüttelt wird. Von Benzoealdehyd wird es mit sauren schwefligsauren Alkalien getrennt. Die Umwandlung in Anilin mit seinen charakteristischen Farbenreactionen bringen die Bestätigung der Anwesenheit von Nitrobenzol. Als bequeme und neue Reductionsmethoden des Nitrobenzols empfiehlt J. das Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von Zinnoxydulnatron, wobei unter Bildung von Zinnoxydnatron Anilin übergeht, sowie die Behandlung mit Sn und Aetznatron in

1) Arch. sc. ph. nat. **55**, 263.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 233, 366.
3) Berl. Ber. **9**, 1506.
4) Berl. Ber. **9**, 1506, Anm. u. p. 105; 223 d. B.
5) Arch. Pharm. [3], **8**, 146. Z. anal. Ch. **15**, 467.

der Kochhitze. Auf die specielle Anweisung zur Untersuchung von Bittermandelöl, von Liqueuren u. s. w. auf Nitrobenzol sei verwiesen.

C. Bodewig [1]) bestimmte die Krystallform der drei isomeren **Dinitrobenzole** und knüpfte daran Betrachtungen über die Relation der einzelnen Formen untereinander.

Trinitrobenzol, $C^6H^3(NO^2)^3$, stellte Paul Hepp [2]) dadurch dar, dass er m-Dinitrobenzol (Schmp. 87°) mit der 10-fachen Menge eines Gemisches von 2 Vol. krystallisirter, rauchender Schwefelsäure und 1 Vol. höchst concentrirter Salpetersäure einschmilzt, 24 Stunden bei 80° und 48 bis 72 Stunden bei 130 bis 140° digerirt. Das Reactionsproduct in Wasser gegossen gibt einen weissen Niederschlag, der 2 bis 3 Mal aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, weisse Blättchen oder farrenkrautartige leicht sublimirbare Nadeln vom Schmp. 121 bis 122° bildet.

Dicyanbenzol vom Schmp. 215° wurde von H. Limpricht [3]) beim Erhitzen eines innigen Gemisches des trocknen Kaliumsalzes der β-Bromosulfobenzolsäure (aus β-Amidsulfobenzolsäure) mit entwässertem Blutlaugensalz erhalten. Mit weingeistigem Kali oder besser durch Erhitzen mit mässig conc. Salzsäure auf 160°, wurde aus ihm Terephtalsäure gebildet. Dicyanbenzol vom Schmp. 150° wurde genau wie die vorige Verbindung aus α-Bromsulfobenzolsäure (der α-Amidosulfobenozolsäure entsprechend) dargestellt; mit HCl verseift liefert es Isophtalsäure.

m-Chlornitrobenzol existirt nach Aug. Laubenheimer [4]) in 2 physikalisch isomeren Modificationen. Die bei 44,2° schmelzenden Krystalle in einem Kapillarrohr über den Schmelzpunkt erhitzt und dann in eine Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure gebracht erstarren zu einer bei erneutem Erhitzen bei 23,7° schmelzenden Masse. Die Krystallform der bei 44° schmelzenden Modificationen bestimmte C. Bodewig [5]).

Nitro-m-chlornitrobenzol [6]) schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Aether löslich, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig, veranlasst Blasenbildung, sobald seine Lösung mit der Haut in Berührung kommt. Dieser Körper existirt nach Aug. Laubenheimer [7]) in vier »physikalisch isomeren« Modificationen, die sich alle in einander überführen, lassen. Drei davon sind fest, die vierte ist flüssig.

α-Modification: Beim Erkalten der sehr concentrirten alkoho-

1) Pogg. Ann. **158**, 239.
2) Berl. Ber. **9**, 402.
3) Ann Ch. **180**, 88; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 375. Berl. Ber. **8**, 1065.
4) Berl. Ber. **9**, 766.
5) Pogg. Ann. **158**, 244.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 236.
7) Berl. Ber. **9**, 760.

lischen Lösung des Rohproductes bilden sich nach einiger Zeit in dem zunächst abgeschiedenen Oele nadelförmige Krystalle, die, vom anhängenden Oele befreit, nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation in dicke, bei 36,3° schmelzende, monokline Prismen von vollkommener Spaltbarkeit nach OP übergehen. Aus den geschmolzenen 3 festen Modificationen bilden sich dieselben Krystalle beim Eintragen eines α-Krystalls.

β-Modification: Nach vollständigem Schmelzen einer grösseren Menge der α-Modification durch Eintauchen in Wasser von 39 bis 40°, bilden sich beim Erkalten lange, concentrisch gruppirte, dünne, monokline Prismen ohne nachweisbare Spaltbarkeit. β-Nitro-m-chlornitrobenzol schmilzt bei 37,1°.

γ-Modification: Die bei 36,3° schmelzenden monoklinen Prismen werden opak, verlieren ihre Spaltbarkeit und schmelzen alsdann bei 38,8°. Die durch Einlegen eines γ-Krystalls in die ätherische Lösung von Nitro-m-chlornitrobenzol erhaltenen Krystalle gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an.

Eine flüssige Modification scheint auch zu existiren, wenigstens blieb die geschmolzene und äusserst langsam abgekühlte β-Modification der Hauptmenge nach flüssig, selbst nach 6 Wochen.

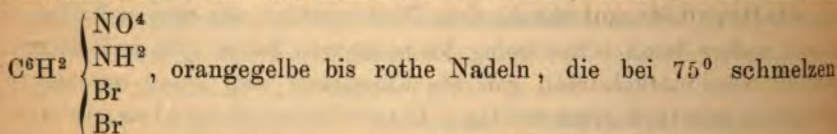
Nitro-m-chlornitrobenzol liefert beim Kochen mit Natronlauge Chlornitrophenol[1]). Mit Anilin bildet sich aus Nitro-m-chlornitrobenzol Chlornitrodiphenylamin. HCl und Sn wandeln das Nitro-m-chlornitrobenzol in Chlorphenylendiamin, $C^6H^3Cl(NH^2)^2$, (wahrscheinlich $Cl(1)NH^2(3)NH^2(4)$), einen aus Wasser in rautenförmigen, kleinen, farblosen Blättchen krystallisirenden Körper. Schmp. 72°. Löslich in Alkohol und Aether. Gibt mit Metallsalzen Niederschläge, die sich auf Säurezusatz sofort lösen. Die Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Eisenchlorid eine intensiv roth gefärbte Flüssigkeit und einen amorphen dunkelbraunrothen Niederschlag. Dieses Chlorphenylendiamin ist identisch mit dem von Beilstein und Kurbatow durch Reduction des Chlornitroanilins aus p-Nitro-m-dichlorbenzol erhaltenen Phenylendiamin. Behandelt man das Nitro-m-chlornitrobenzol in absolutem Alkohol mit NH^3, so entsteht ein Chlornitroanilin, Schmp. 123,5°: $C^6H^3Cl(NO^2)^2 + 2NH^3 = C^6H^3ClNO^2NH^2 + NO^2NH^4$, das identisch ist mit dem von W. Körner[3]) und Beilstein und Kurbatow[4]) aus p-Nitro-m-dichlorbenzol erhaltenen Chlornitranilin.

α-Dinitrochlorbenzol bildet bei seiner Einwirkung auf

1) Siehe bei Chlornitrophenol.
2) Siehe bei Chlornitrodiphenylamin.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 318.
4) Ann. Ch. **182**, 109.

eine alkoholische Schwefelwasserstoff-Anilinlösung 1) das in Alkohol leichtlösliche α-Dinitrophenylanilin $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^3(NO^2)^2 \end{matrix}\Big\rangle NH$, (Dinitrodiphenylamin) Schmp. 156 bis 157°, 2) ein in Alkohol schwer lösliches, gelbes, bei 272 bis 280° schmelzendes Pulver wahrscheinlich α-Dinitrophenylmercaptan, $C^6H^3(NO^2)^2SH$. (Willgerodt[1].) Lässt man auf 1 Mol. α-Dinitrochlorbenzol 2 Mol. Toluidin in kochendem Alkohol wirken, so erhält man rothe Krystallnadeln von α-Dinitrophenyl-Toluidin[2], $\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^6H^3(NO^2)^2 \end{matrix}\Big\rangle NH$, (o-p-Nitrophenyl-p-Amidotoluol), Schmp. 136°. In SO^4H^2 mit gelber Farbe löslich, wird von Alkohol, Aether und Eisessig sehr leicht aufgenommen. α-Dinitrophenyl-m-nitranilin[3] $\begin{matrix} C^6H^4NO^2 \\ C^6H^3(NO^2)^2 \end{matrix}\Big\rangle NH$, entsteht beim mehrstündigen Erhitzen einer alkoholischen Lösung gleicher Mol. α-Dinitrochlorbenzol und m-Nitranilin (Schmp. 108°) unter Zusatz von Magnesia usta auf 200°: $2C^6H^4(NO^2)(NH^2) + 2C^6H^3(NO^2)^2Cl + MgO = MgCl^2 + H^2O + 2\begin{matrix} C^6H^4NO^2 \\ C^6H^3(NO^2)^2 \end{matrix}\Big\rangle NH$. Krystallisirt aus Eisessig in kurzen, gelben Nadeln, die bei 194 bis 195° schmelzen.

Drei **Dinitrodibrombenzole** gibt Peter Townsend Austen[4] an beim Nitriren von o-Dibrombenzol erhalten zu haben und zwar findet er neuerdings den Schmp. des α-Dinitrodibrombenzols bei 159°, den des β-Dinitrodibrombenzols bei 99 bis 100° statt 158°. resp. 120°. α-Dinitrobrombenzol gab mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak behandelt. Nitroamidodibrombenzol,



$C^6H^2 \begin{cases} NO^4 \\ NH^2 \\ Br \\ Br \end{cases}$, orangegelbe bis rothe Nadeln, die bei 75° schmelzen

und nicht Bromdinitroanilin, wie früher angegeben wurde. Das erhaltene Mononitrodibromanilin lieferte mit Amylnitrit das gewöhnliche Mononitro-p-dibrombenzol. Die Einwirkung von Anilin auf α-Dinitrodibrombenzol ist keine glatte, es konnte kein chemisches Individuum isolirt werden. Durch Behandeln mit Kalilauge scheint aus der α-Verbindung ein Nitrodibromphenol zu entstehen.

β-Dinitrodibrombenzol ist etwas flüchtig. Einathmen der Dämpfe erzeugt eine intensive Entzündung der Schleimhäute. Eine

1) Berl. Ber. **9**, 977.
2) Berl. Ber. **9**, 980.
3) Berl. Ber. **9**, 1178.
4) Berl. Ber. **9**, 621. Ch. News. **34**, 88; Sill. americ. J. **12**, 118. Berl. Ber. **9**, 918; s. a. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 236. 249.

alkoholische Lösung auf die Haut gebracht verursacht Jucken, Entzündung und nachheriges Abschälen der Haut. 8-stündiges Erhitzen des β-Dinitrodibrombenzols mit alkoh. NH^3 bei 100° lieferte ein bei 160° schmelzendes, in orangerothen Schuppen krystallisirendes β-Dinitro-p-bromanilin. Mit Anilin liefert β-Dinitrodibrombenzol eine rothe Lösung, die nach dem Erwärmen und nachherigem Erkalten roth-orangefarbige, haarige Nadeln, bei 120° schmelzend absetzt. Das gebildete β-Dinitro-p-bromanilidobenzol löst sich in heissem Alkohol und Eisessig und liefert beim Nitriren β-Dinitro-p-bromnitroanilidobenzol,

$$C^6H^2\begin{cases}NO^2\\NO^2\\NH_C^6H^4NO^2\\Br\end{cases}$$

kleine braungelbe Schuppen, die bei 157,5° schmelzen.

Azobenzol entsteht nach R. Anschütz und G. Schulz [1]) bei 8tägiger Einwirkung von überschüssigem Natrium auf die ätherische Lösung von octaëdrischem Bromanilin. Benzidin, das bei dieser Reaction nach C. Glaser [2]) entstehen soll, konnte nicht gefunden werden. Azobenzol mit $SbCl^3$ lieferte nach Bogdanoff [3]) eine fast schwarze, amorphe Substanz von muscheligem Bruch und Metallglanz, in heissem Wasser, leichter in Alkohol mit dunkelrother Farbe löslich. Das erwartete Azophenylen wurde bei der Reaction nicht erhalten. Bei durchgreifender Chlorirung (pag. 105; 223) liefert es Perchlorbenzol, $HCl+N^2$ (G. Ruoff [4]), bei energischer Bromirung Perbrombenzol, $HBr+N^2$ (E. Gessner [5]).

Dinitroamidoazobenzol, $C^6H^4(NO^2)_N^2_C^6H^3(NO^2)(NH^2)$, ist höchst wahrscheinlich der gelbe Niederschlag, der sich bildet, wenn man die verdünnte Lösung von m-Nitranilin in 2 Aequiv. Salpetersäure mit verdünnter Kaliumnitritlösung versetzt. Der gelbe Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, bildet ein zartes, leichtes, sehr electrisches Pulver, das in Alkohol sehr schwer löslich, von Aether, Chloroform, Eisessig u. s. w. gar nicht aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 175 bis 176°, gleichzeitig findet Zersetzung statt. F. Hallmann [6]) nimmt an, dass sich zunächst Dinitrodiazoamidobenzol gebildet hat, das sich bei Gegenwart von überschüssigem Nitranilin isomerisirt.

Gemischte Azoverbindungen empfiehlt es sich nach V. Meyer [7])

1) Berl. Ber. 9, 1398.
2) Zeitschr. f. Ch. 1866, 310.
3) Berl. Ber. 9, 1598.
4) Berl. Ber. 9, 1492.
5) Berl. Ber. 9, 1509.
6) Berl. Ber. 9, 389.
7) Berl. Ber. 9, 385; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 237.

folgendermassen darzustellen: Man arbeitet, um alles Kühlen zu vermeiden, in sehr verdünnter Lösung, so dass für 3 Grm. Nitroalkyl im Ganzen ½ bis 1 Liter wässrige Flüssigkeit erhalten wird. Das Amin wird in 2 Aeq. verdünnter Salpetersäure gelöst, dann die ebenfalls verdünnte Kaliumnitritlösung zugesetzt und darauf die frisch bereitete Auflösung des Nitroalkyl's in 1 Aeq. Aetzkali zugefügt. Durch Lösen unter Kalizusatz, Filtriren und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure werden die gemischten Azoverbindungen mit saurem Charakter rein erhalten.

Nitroäthylazophenyl liefert ein neutrales Natriumsalz, $C^6H^5N^2CNa(NO^2)CH^3$, als orangefarbene, aus kleinen Blättchen bestehende Krystallmasse beim Fällen einer Lösung von Nitroäthylazophenyl in Kali mit starker, wässriger Natronlauge. (J. Barbieri [1]).)

Nitroäthylazo-p-brombenzol, $C^6H^4\langle{}^{Br}_{N^2C^2H^4NO^2}$, aus der Lösung der salpetersauren Diazoverbindung des p-Bromanilins mit Nitroäthankalium, Aufnehmen des braunrothen Niederschlages des Kaliumsalzes mit Wasser und Ausfällen mit SO^4H^2. Die Säure bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ziegelrothe, glänzende Kryställchen, die in Aether, Eisessig, Chloroform u. s. w. löslich, beim raschen Erhitzen bei 138 bis 139° unter Zersetzung schmelzen, beim langsamen Erhitzen sich schon unter 100° zersetzen. In concentrirter SO^4H^2 mit rothviolletter, unbeständiger Farbe löslich. Die Lösung des gut krystallisirenden Kaliumsalzes gibt mit $AgNO^3$ eine tief orangefarbene, sich schnell schwärzende, mit $(C^2H^3O^2)^2Pb$ eine hellrothe, mit SO^4Cu eine grüngelbe Fällung. (Hein. Wald [2]).)

Nitroäthyl-m-nitrobenzol, $C^6H^4NO^2\text{–}N^2\text{–}C^2H^4NO^2$, entsteht beim Zusatz einer verdünnten wässrigen Lösung von Nitroäthankalium zu einer Lösung von salpetersaurem Diazonitrobenzol. Die gefällte Säure wird in Kalilauge gelöst, mit SO^4H^2 niedergeschlagen und bildet ein gelbes, in Alkohol und Alkalien leicht lösliches Pulver, welches ein schwer lösliches Natriumsalz zu bilden vermag. Mit Sn und HCl lässt sich in mässiger Wärme ein Zinndoppelsalz, $C^8H^{16}N^4Cl^2 + SnCl^4$, erhalten, aus dem die freie, leicht zersetzbare Base, $C^6H^4\langle{}^{NH^2}_{NH\text{–}NH\text{–}C^2H^4NH^2}$, nicht gewonnen werden kann. (F. Hallmann [3]).)

Azoxybrombenzol (meta), $(C^6H^4Br)^2N^2O$, entsteht nach S.

1) Berl. Ber. **9**, 386; Jahresber. f. r. Ch. 1875, 237.
2) Berl. Ber. **9**, 393.
3) Berl. Ber. **9**, 391.

Gabriel [1]) beim längeren Erhitzen von 13 Thln. m-Nitrobrombenzol mit 50 Thln. Alkohol (ca. 90 Proc.) und 8 Thln. Aetzkali am Rückflusskühler. Bildet breite, hellgelbe Prismen vom Schmp. 111 bis 111,5°, löslich in kaltem, besser in heissem Aether und Eisessig; fast unlöslich in kaltem Alkohol; leicht löslich in CS^2, C^6H^6 und warmem Nitrobenzol. Auf Platinblech erhitzt verflüchtigt es sich ohne Kohleabscheidung. Mit concentrirter SO^4H^2 gibt es eine tiefgelbe, beim Erhitzen blutrothe Lösung. Beim Kochen mit alkoholischem Schwefelammonium unter Ersatz von NH^3 und H^2S entsteht Hydrazobrombenzol (meta), $C^{12}H^{10}Br^2N^2$, aus heissem, verdünntem Alkohol in weissen, gewöhnlich schwach röthlich gefärbten, kurzen, dicken Prismen oder in feinen, zu Gruppen vereinigten Nadeln krystallisirend. Schmp. 107 bis 109°. Leicht löslich in Aether, heissem Alkohol, CS^2, C^6H^6, C^6H^5HO, gibt mit concentrirter SO^4H^2 eine gelbe Lösung und verflüchtigt sich ohne Kohlenabscheidung beim Erhitzen auf Platinblech. Azobrombenzol (meta) entsteht aus der vorigen Verbindung durch Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Fe^2Cl^6. Schmp. 125,5°. Schwer löslich selbst in heissem Alkohol, leicht löslich in CS^2, C^6H^6, $C^6H^5NO^2$, $(C^2H^5)^2O$, stellt es haarfeine, verfilzte oder glatte Nadeln mit schiefer Endfläche dar. Durch langes Kochen mit concentrirter HCl geht das Hydrazobrombenzol in das Dibrombenzidin (meta) über.

Azoxyjodbenzol (meta), $(C^6H^4J)^2N^2O$, entsteht beim Erhitzen von 10 Thln. m-Jodnitrobenzol mit 8 Thln. Aetzkali und 50 Thln. Alkohol. Es bildet platte, gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht in CS^2, C^6H^6, $C^6H^5NO^2$. Mit alkoholischem Schwefelammonium wird leicht Hydrazojodbenzol (meta) erhalten. Schmp. 89 bis 90°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Mit Eisenchlorid oder Thierkohle geht es in Azojodbenzol über. Es bildet orangerothe Nadeln mit schiefer Endfläche, in Alkohol schwer, in den übrigen Lösungsmitteln wie C^6H^6, Eisessig, CS^2, $C^6H^5NO^2$ besonders in der Wärme leicht löslich. Schmp. 150°.

Azoxyjodbenzol (para), $(C^6H^4J)^2N^2O$, wird bei andauerndem Erhitzen von 10 Thln. p-Jodnitrobenzol mit 16 Thln. Aetzkali und 100 Thln. Alkohol erhalten in hellgelben Platten und Schuppen. Schmp. 199 bis 199,5°. Fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, leicht in CS^2, C^6H^6 und warmem $C^6H^5NO^2$. Mit alkoholischem Schwefelammonium 1 Stunde bei 100° im geschlossenen Rohr digerirt, ergibt

1) Berl. Ber. 9, 1405.

sich Hydrazojodbenzol (para) in weissen, gewöhnlich schwach gelben, platten Nadeln und Blättchen. Zersetzt sich unter dem Schmelzpunkt, ist ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol, CS^2 und $C^6H^5NO^2$. Die alkoholische Lösung von Hydrazojodbenzol mit alkoholischer Fe^2Cl^6-Lösung oder mit Thierkohle anhaltend gekocht, liefert Azojodbenzol (para) in röthlichen Schuppen vom Schmp. 237°. Entsteht auch beim Lösen von Azoxyjodbenzol in concentrirter warmer SO^4H^2; die blutrothe Lösung gibt beim Erkalten lange, braune Nadeln, die so lange sie in der Flüssigkeit sind, metallisch blauen Reflex zeigen. Schwer löslich selbst in heissem Alkohol, leicht in heissem CS^2, C^6H^6, $C^6H^5NO^2$.

Tetranitroazoxybenzol, $C^{12}H^6(NO^2)^4N^2O$, entsteht durch Oxydation von Diphenylsulfoharnstoff mit rauchender, concentrirter NO^3H. Bei Behandlung von Diphenylsulfoharnstoff mit conc. SO^4H^2 (wobei das Auftreten von COS und SO^2 constatirt wurde) und Behandlung des Reactionsproductes mit KOH schied sich Anilin ab, höchst wahrscheinlich durch Zerseszung der Sulfanilsäure, $C^6H^5NHSO^3H$, entstanden. (A. Fleischer [1]).)

Amidoderivate des Benzols.

Anilin lässt sich nach Versuchen von A. Rosenstiehl [2]) von o-Toluidin nicht völlig befreien, selbst Anilin aus sorgfältig gereinigtem Benzol und reiner Anthranilsäure ist noch damit behaftet. Wiederholte Krystallisation der Anilinsalze aus Wasser, Alkohol und Aether führen nicht zum erwünschten Ziel. Die langsame Oxydation des Anilins an der Luft scheint die beste Methode zu sein um diese kleine Mengen o-Toluidin zu entfernen.

Die Entfernung des p-Toluidins, für dessen Nachweis in grossen Mengen Anilin man noch keine empfindliche Reaction besitzt, wird noch schwieriger sein, da es sich durch die Eigenschaften seiner Salze viel mehr dem Anilin nähert.

Eine höchst empfindliche Farbenreaction auf Anilin gibt E. Jacquemin [3]) an. Hat man eine so verdünnte Anilinlösung, dass auf Zusatz von Chlorkalk keine entscheidende Färbung mehr entsteht und man fügt zu diesem Gemisch noch einige Tropfen einer sehr verdünnten Schwefelammoniumlösung, so entsteht eine rosenrothe Färbung. E. J. nennt den diese Färbung veranlassenden Stoff Rhodeïn und gibt als Grenze der Reaction. 1 Anilin auf 250000

1) Berl. Ber. **9**, 992.
2) Compt. rend. **82**, 176.
3) Compt. rend. **83**, 226; Ann. chim. phys. [3] **9**, 571.

Wasser an. Unterchlorigsaures Natrium bewirkt in Lösungen die gleichzeitig Phenol und Anilin enthalten eine blaue, bleibende Färbung, den blauen Körper nannte J. Erythrophensäure. Neuerdings beobachte J.[1]), dass reines Anilin für sich in alkoholischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natrium nicht eine vorübergehende violette Färbung zeigt wie in wässriger Lösung, sondern eine gelbe, die durch Grün in bleibendes Blaugrün übergtht. Ein Tropfen Schwefelammoniumlösung ruft die Rhodeïnreaction hervor, die sodann in Gelb übergeht, während Erythrophensäure sofort in Gelb verwandelt wird.

Anilin nachzuweisen empfiehlt Sidney Lupton[2]) folgende Farbenreactionen: 1. Kocht man Anilin mit einer sehr verdünnten Chlorsäurelösung, so geht die Farbe durch gelb und hochroth in rothgelb über. Naphtylamin wird unter denselben Bedingungen eine blauschwarze, in hellgelb übergehende Färbung zeigen. 2. Anilinlösung mit einem Ueberschuss von Ferridcyankalium erhitzt, ändert die Farbe seiner Lösung zu einer tief chromgrünen und nach längerem Erhitzen wird ein blauschwarzer Niederschlag gefällt, während Naphtylamin unter Abscheidung eines rothen Harzes eine gelbgrüne Lösung liefert. 3. Anilin mit einprocentiger Osmiumsäure erhitzt, lässt einen dicken, schwarzen, flockigen Niederschlag ausfällen, während Naphtylamin im gleichen Falle eine purpurrothe Lösung ergibt, aus der sich bei längerem Erhitzen ein brauner Niederschlag abscheidet.

Anilin liefert bei durchgreifender Chlorirung (pag. 105; 223) Perchlorbenzol, HCl und N^2. Die gleichen Producte liefert das Diphenylamin, während Triphenylamin als Zwischenproduct Perchlortriphenylamin. $(C^6Cl^5)^3N$, ergab. Dieses letztere bildet weisse, kurze, schwere, bei 270° noch nicht schmelzende, in einer heissen Mischung von Benzol und Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln. (G. Ruoff[3]).)

Chlorwasserstoffsaurees Anilin mit chlorwasserstoffsaurem flüssigem Toluidin 10 Stunden auf 280° erhitzt, reagiren so auf einander, als hätte man die beiden freien Basen mit ihren Chlorhydraten gemengt angewandt. Diese an sich schon sehr complicirte Reaction wird noch durch die unvermeidliche Anwesenheit des p-Toluidins getrübt. Ch. Girard und Ed. Willm[4]) haben aus dem Reactionsproduct folgende Körper zu isoliren vermocht:

1. Diphenylamin	55° Schmp.	294° Sdp. (uncorr.)
2. Phenyl-p-cresylamin	87 bis 88° Schmp.	307 bis 308° » »

1) Compt. rend. 83, 448.
2) Ch. News. 33, 90.
3) Berl. Ber. 9, 1493.
4) Bull. soc. chim. 25, 248.

3. Di-p-cresylamin 82° Schmp. 323° Sdp. (uncorr.)
4. Di-o-cresylamin, flüssig 304 bis 308° » »
5. Phenyl-o-cresylamin oder vielleicht o-p-Dicresylamin 41° Schmp. 297 bis 299° » »

Dimethylanilin mit PCl^3 mehrere Stunden auf 160° erhitzt ergibt unter CH^3Cl-Abscheidung neben unverändertem Dimethylanilin eine Substanz von der Formel, $P'''(C^6H^4N(CH^3)^2)^3$, die mit HCl über 160° erhitzt CH^3Cl abspaltet (Hanimann [1]).)

Diphenylamin liefert bei energischer Bromirung (bei 350°) schliesslich ein Dekabromdiphenylamin, $(C^6Br^5)^2NH$; krystallinisch, schmilzt noch nicht bei 310°. Bei 250° entsteht ein Octobromdiphenylamin, $(C^{12}Br^8H^2)NH$, kleine, farblose Prismen, Schmp. 302 bis 305° (E. Gessner [2]).) Verhalten des Diphenylamins bei durchgreifender Chlorirung siehe pag. 105; 223; 231.

Chlornitrodiphenylamin, $\left.\begin{matrix}C^6H^3Cl(NO^2)\\C^6H^5\end{matrix}\right\rangle NH$, entsteht bei der Einwirkung von Anilin auf Nitro-m-Chlornitrobenzol schon in der Kälte neben salpetrigsaurem Anilin, das auf ein weiteres Molekül Anilin unter Bildung von Diazoamidobenzol reagirt, letzteres geht darauf unter molekularer Umlagerung bei Behandlung mit Salzsäure in Amidoazobenzol über:

1) $C^6H^3Cl(NO^2)^2 + 2C^6H^5_NH^2 = \left.\begin{matrix}C^6H^3Cl(NO^2)\\C^6H^5\end{matrix}\right\rangle NH + C^6H^5NH^2 \cdot NO^2H$

2) $C^6H^5NH^2 \cdot NO^2H + C^6H^5_NH^2 = C^6H^5_N^2_NH(C^6H^5) + 2H^2O.$

3) $C^6H^5_N^2_NHC^6H^5 = C^6H^5_N^2_C^6H^4NH^2.$

Das Reactionsproduct wird mit verdünnter Salzsäure extrahirt und das Chlornitrodiphenylamin aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 108,5°. Löslich in C^6H^5OH, $(C^2H^5)^2O$, CS^2 unlöslich in H^2O, bildet mit salpetrigsäurehaltiger SO^4H^2 auf Zusatz von etwas Wasser in Folge der Bildung von Chlornitrodiphenylnitrosamin, $\left.\begin{matrix}C^6H^3Cl(NO)^2\\C^6H^5\end{matrix}\right\rangle N(NO)$, eine prachtvoll rothviolett gefärbte Flüssigkeit.

Man erhält Chlornitrodiphenylnitrosamin leicht beim Uebergiessen von Chlornitrodiphenylamin mit Eisessig und Eintragen von salpetrigsaurem Kalium bis zur Gelbfärbung der Flüssigkeit. Auf Wasserzusatz scheidet sich ein gelblicher Niederschlag von Nitrosamin ab, der aus Alkohol in gelben sechseitigen

1) Berl. Ber. **9**, 845. 2) Berl. Ber. **9**, 1511.

Blättchen, aus Benzol in flachen Nadeln krystallisirt und bei 110,5° schmilzt. (Aug. Laubenheimer [1]).)

Tetrabromdiphenylamin vom Schmelzpunkt 182° wird durch Bromiren des Nitrodiphenylamins erhalten. (O. N. Witt [2]).)

Nitrosoacetanilid (Phenylacetylnitrosamin), $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^6H^5\end{matrix}\right\rangle N\text{-}NO$, erhielt Otto Fischer [3]), indem er auf eine gut abgekühlte Lösung von Acetanilid in Eisessig einen Strom salpetriger Säure einwirken liess, bis die Lösung durch überschüssige salpetrige Säure grün geworden war und dann die Lösung in Wasser goss. Der schwach gelb gefärbte Niederschlag ist ungemein zersetzlich, man löst ihn zur Reindarstellung mehrere Male in kaltem Eisessig, fällt mit Wasser, presst ab und trocknet im Vacuum. Das Nitrosoacetanilid schmilzt bei 40 bis 41°, bei 46° ist es bereits völlig zersetzt, durch Reductionsmittel wird es in Acetanilid zurückverwandelt und beim Kochen mit Wasser verharzt es. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und wird beim raschen Verdunsten des Aethers in Nadeln erhalten. O. F. glaubte durch die Darstellung des Nitrosoacetanilides zuerst gezeigt zu haben, dass Nitroderivate mit salpetriger Säure auch von secundären Aminen geliefert werden, bei denen der basische Charakter nicht mehr präponderirt. W. Heintz [4]) erinnert in Folge dieser Ansicht an die von ihm 1866 dargestellte Nitrosodiglycolamidsäure und die 1873 dargestellte Nitrosodidenlactamidsäure als die ersten Repräsentanten solcher Nitrosoderivate.

o-Chloranilin. (F. Beilstein und A. Kurbatow [5]).)

m-Chloracetanilid, Schmp. 72,5°, nitrirt liefert 2 Nitroderivate, die sich durch Destillation mit Wasserdämpfen trennen lassen: 1) o-Nitro-m-chloranilin entsteht auch beim Erhitzen von Nitro-m-dichlorbenzol mit alkoholischem NH^3 auf 210° mit Wasserdampf flüchtig, Schmp. 124 bis 125 prächtige, goldglänzende Nadeln. Geht mit salpetriger Säure in p-Chlornitrobenzol über, also $NH^2(1)Cl(3)NO^2(6)$. o-Nitro-m-chloracetanilid, Schmp. 115°. 2) p-Nitro-m-chloranilin, ($NH^2(1)Cl(3)NO^2(4)$) Schmp. 156 bis 157° mit Wasserdampf nicht flüchtig. Geht mit salpetriger Säure und Alkohol in

o-Chlornitrobenzol über, das nicht flüssig ist, wie man seither annahm, sondern bei 32,5° schmilzt, bei 245° constant siedet.

o-Chlor-p-nitranilin, ($NH^2(1)Cl(2)NO^2(4)$), aus Nitro-o-dichlorbenzol durch Erhitzen mit alkoholischem NH^3 auf

1) Berl. Ber. **9**, 771.
2) Monit. scient. [3], **6**, 269.
3) Berl. Ber. **9**, 463.
4) Berl. Ber. **9**, 1573.
5) Berl. Ber. **9**, 634. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 249.

210° erhalten, bildet hellgelbe, bei 104 bis 105° schmelzende Nadeln. Das Acetylderivat schmilzt bei 139°. (F. Beilstein und A. Kurbatow [1])).

Dichloranilin. (F. Beilstein und A. Kurbatow [2]).)

Dinitranilin, ($NH^2(1)NO^2(2)NO^2(4)$), Schmp. 180 bis 182° erhielt Willgerodt [3]) bei Behandlung von α-Dinitrochlorbenzol mit alkoholischem Ammoniak und spricht es als identisch an mit dem von Clemm [4]) auf ähnliche Weise erhaltenen, bei 175° schmelzenden Dinitranilin und dem Dinitranilin, das Gottlieb [5]) beim Kochen von Citracondinitranil mit Sodalösung darstellte. Durch Einwirkung von Oxamid [6]) am besten unter Zusatz von Magnesia usta, auf α-Dinitrochlorbenzol entsteht gleichfalls Dinitranilin. Acetamid [7]) unter Zusatz von Magnesia usta wirkt auf eine alkoholische Lösung von α-Dinitrochloranilin ein, unter Bildung von o-p-Dinitranilin. Auch Carbamid unter Variation der Mengenverhältnisse wird immer bei der Einwirkung von α-Dinitrochloranilin unter Bildung von o-p-Dinitranilin völlig zerlegt.

m-Nitro-o-Chloranilin. Schmp. 117 bis 118°. (F. Beilstein und A. Kurbatow [8]).)

o-Nitro-p-chloranilin Schmp. 115°. (F. Beilstein und A. Kurbatow [9]).)

Monophenylsulfoharnstoff, $CS\langle^{NHC^6H^5}_{NH^2}$, erhielt A. Fleischer [10]) in reichlichen Mengen bei Einwirkung von 1 Mol. Sulfoharnstoff auf 1 Mol. Anilin in geschlossenem Rohr. Den Schmelzpunkt des Diphenylsulfoharnstoffs fand F. bei vielen Versuchen bei 228°. (Grundriss der org. Ch. v. R. Fittig S. 290 gibt den Schmp. 205°) (s. a. pag. 217).

Disuccinylphenylendiamin, $C^6H^4{=}\left(N\langle^{CO}_{CO}\rangle C^2H^4\right)^2$, aus m-Phenylendiamin (Schmp. 140°) und Bernsteinsäure resp. Succinylchlorid und Bernsteinsäure-Anhydrid bei halbstündigem Schmelzen bei 200°. In Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, lässt es sich aus rauchender Salzsäure

1) Ann. Ch. **182,** 104. Berl. Ber. **9,** 634.
2) Ann. Ch. **182,** 96. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 314; 1875, 244.
3) Berl. Ber. **9,** 978; s. W. Rudnew, Zeitschr. f. Ch. 1871, 202. Berl. Ber. **9,** 1179, Anm.
4) J. pr. Ch. 1870, 170.
5) Ann. Ch. **85,** 17.
6) Berl. Ber. **9,** 1180.
7) Berl. Ber. **9,** 1717.
8) Ann. Ch. **182,** 100. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 249. Berl. Ber. **9,** 634.
9) Ann. Ch. **182,** 99. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 249.
10) Berl. Ber. **9,** 995.

umkrystallisiren. Schmp. über 360°, sublimirbar (Rud. Biedermann und Conen [1])).

p-Phenylendiamin mit salzsaurem Phenylendiamin einige Stunden auf 190 bis 200° erhitzt, liefert einen blauen, mit salzsaurem Anilin einen violetten Farbstoff. (A. Krause [2]).)

Schwefelhaltige Farbstoffe (durch Einführung von Schwefel in aromatische Diamine) beschreibt Ch. Lauth [3]).

Phenylendiamin (aus Nitroacetanilid) mit Schwefel auf 150 bis 180° erhitzt, liefert eine schwefelhaltige Basis aus der durch Oxydation ein prachtvoll violetter Farbstoff entsteht. Dieselbe Substanz wird durch Auflösen von salzsaurem Phenylendiamin in einer grossen Menge Schwefelwasserstoffwasser und Zusatz von Eisenchlorid erhalten. Aus Wasser umkrystallisirt bildet der Farbstoff sehr feine, gekrümmte und verworrene Nadeln von dunkelgrüner, schillernder Farbe. Er ist löslich in Wasser, gibt mit Natron einen braunen Niederschlag wahrscheinlich der Basis, wird durch Reductionsmittel entfärbt und durch Oxydationsmittel zerstört. Er liefert mit Anilin ein in Wasser unlösliches Blau, mit Aldehyd und Jodmethyl grüne Farbstoffe.

Cresylendiamin (aus nitrirtem o-Acettoluid) erzeugt unter diesen Bedingungen ein mehr rothes Violett.

Cresylendiamin (dem p-Toluidin entsprechend) gibt ein violettes Roth.

Bei der Einwirkung von Ferrocyankalium auf salpetersaures Diazobenzol (beide Körper in kalter wässriger Lösung) scheidet sich eine gelbe Masse ab, aus der durch Krystallisation aus Alkohol, als Hauptproduct der Reaction, in gelben Blättchen, die Verbindung, $C^{18}H^{14}N^{2}$ oder $\begin{matrix} C^6H^5\!-\!N \\ | \\ C^6H^5\!-\!N \end{matrix}\!\!\Big\rangle C^6H^4$ erhalten wird. In der alkoholischen Mutterlauge blieb Azobenzol, das durch Destillation mit Wasserdämpfen von einem braunrothen, neutralen Oele getrennt wurde. (Peter Griess [4]).)

Amidoazophenylen, $C^6H^5N^3$, bildet sich nach Ladenburg [5]) bei Behandlung von Phenylendiamin (Schmp. 99°) mit NO^2H. Krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Toluol in weissen glänzenden Nadeln vom Schmp. 98,5°, die an der Luft und gegen Eisenchlorid beständig sind.

---

1) Berl. Ber. **9**, 1668.
2) Berl. Ber. **9**, 835.
3) Compt. rend. **82**, 1441. Monit. scient. [3], **6**, 833.
4) Berl. Ber. **9**, 132.
5) Berl. Ber. **9**, 221.

Hydrazinverbindungen.

Phenylhydrazin wurde von E. Fischer [1]) durch directe Reduction einer alkoholischen Lösung von Diazoamidobenzol und Diazobenzoldiäthylamid mit Zinkstaub und Essigsäure dargestellt. Durch Zersetzung des Additionsproductes $(C^6H^5N^2H^3)^2 \cdot CS^2$ mit alkoholischem Kali wurde auf Zusatz von Schwefelsäure in weissen, schwach bläulich gefärbten Blättchen $C^6H^5N^2H^3CS^2$ erhalten, die E. F. als Phenylsulfocarbazursäure bezeichnet: $C^6H^5N^2H^2_CS_SH$. Durch Erhitzen dieser leicht zersetzbaren Säure, sowie ihres Phenylhydrazinsalzes auf 80 bis 90° bis die HS-Entwicklung aufhört und Ammoniakgeruch auftritt, wird $(C^6H^5N^2H^2)^2CS$ Hydrazinsulfoharnstoff erhalten. Dieser Körper lässt sich unter theilweiser Zersetzung in farblosen Prismen aus Alkohol umkrystallisiren, ist überhaupt sehr unbeständig. In alkoholischer Lösung durch Bleioxyd nicht zu entschwefeln; in Alkalien mit intensiv rother Farbe bei gelindem Erwärmen löslich. Aus dieser Lösung scheidet sich ein Farbstoff in schwarzen Flocken auf Säurezusatz ab, der durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol in blauschwarzen, mikroskopischen Nadeln erhalten wird, $C^{13}H^{12}N^4S$. Auf die näheren Angaben über diesen Körper sei verwiesen. Mit Jodäthyl zersetzt sich Phenylhydrazin explosionsartig, während es gelingt aus dem Einwirkungsproduct von Bromäthyl nach Extraction der entstehenden Basen mit Aether aus dem wässrigen Rückstande die Ammoniumverbindung: $C^6H^5_N^2H^2C^2H^5_C^2H^5Br$ zu gewinnen, die aus Alkohol in wasserhellen Prismen krystallisirt. Benzaldehyd und Acetaldehyd bilden mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt die Verbindungen, $C^6H^5N^2H\text{-}CH\text{-}C^6H^5$ Schmp. 152,5° resp. $C^6H^5N^2H_CH\text{-}CH^3$.

Aethylphenylsemicarbazid, $C^6H^5_NH_NH_CONHC^2H^5$, aus Isocyansäureäther und Phenylhydrazin. Hieraus wird durch NO^2K in hellgelben Nadeln das Nitrosamin, $C^6H^5_N_NO_NH_CONHC^2H^5$ erhalten, das beim Kochen mit Alkalien zerfällt in CO^2, $C^2H^5NH^2$ und Diazobenzolimid.

$C^6H^5_NH_NH_CONH^2$ durch Einwirkung von cyansaurem Kalium mit salzsaurem Phenylhydrazin erhalten, zeigt ein ganz analoges Verhalten wie die vorige Verbindung.

Phenylacetazid, $C^6H^5N^2C^2H^3O$, entsteht bei längerem Kochen von 1 Th. Phenylhydrazin mit 1½—2 Th. Eisessig.

$(C^6H^5N^2)^2(CO)^2$ bildet sich aus Oxaläther und Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 110 bis 120°.

---

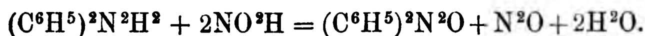
1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 251. Berl. Ber. **9**, 880.

$C^6H^5N^2H^2C^6H^2(NO^2)^3$ wird momentan gebildet durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Phenylhydrazin.

p-Tolylhydrazin, $C^7H^7N^2H^3$, wie Phenylhydrazin dargestellt. Bildet aus Aether umkrystallisirt weisse Blättchen vom Schmp. 61° und Sdp. 240 bis 244°. Nach denselben Reactionen wie bei Phenylhydrazin wurden $C^7H^7N_NO_NH^2$, C^7H^7NNN, $(C^7H^7NHNH^2)^2CS^2$ gewonnen. (E. Fischer [1]).

Diphenylhydrazin, $(C^6H^5)^2N^2H^2$, isomer mit Hydrazobenzol erhielt E. Fischer [2]) durch Reduction von Diphenylnitrosamin in der fünffachen Menge Alkohol mit überschüssigem Zinkstaub unter allmähligem Zusatz kleiner Mengen Eisessig bis eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von concentrirter HCl nicht mehr grünblau wird. Das salzsaure Salz ist in concentrirter HCl schwer löslich, das salpetersaure und schwefelsaure Salz krystallisiren aus heisser schwach saurer Lösung in feinen, weissen Nadeln. Die Salze färben sich an der Luft rasch blau. Die freie Base ist ein schwach gelbliches Oel, das selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. Schwer in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform löslich; gegen oxydirende Agentien von grösserer Beständigkeit als die analogen Verbindungen der Fettreihe; nur theilweise unzersetzt flüchtig. Von conc. SO^4H^2 wird sie beim gelinden Erwärmen mit tiefblauer Farbe gelöst ohne wesentliche Veränderung. Eine molekulare Umlagerung zu Benzidin durch Mineralsäuren wurde nicht beobachtet. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie theilweise in Diphenylamin und Ammoniak.

Monobenzoyldiphenylhydrazin, $(C^6H^5)^2N^2HCOC^6H^5$, wird durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die ätherische Lösung der Base erhalten. Benzylendiphenylhydrazin, $(C^6H^5)^2N^2_CH_C^6H^5$, entsteht unter Wasserabspaltung beim Zusammenbringen von Benzaldehyd mit Diphenylhydrazin. Beim Behandeln einer verdünnten, kaltgehaltenen, sauren Lösung der Base mit NO^2K entsteht unter N^2O-Entwicklung Diphenylnitrosamin:



$$(C^6H^5)^2N^2H^2 + 2NO^2H = (C^6H^5)^2N^2O + N^2O + 2H^2O.$$

Als intermediäres Product dieser Reaction nimmt E. F. Diphenylamin an, sowohl wegen der Analogie dieser Reaction mit dem Verhalten von Hydroxylamin gegen NO^2H, als auch weil sie durch kein anderes Oxydationsmittel gelingt. Bis jetzt konnte jedoch die Bildung des Diphenylamins nicht experimentell nachgewiesen werden.

---

1) Berl. Ber. **9**, 890. 2) Berl. Ber. **9**, 1840.

Sulfon- und Sulfinsäuren des Benzols.

Benzolsulfosäureäthyläther entsteht beim Behandeln von Benzolsulfochlorid mit Natriumäthylat, als gelblich gefärbtes, schwach weinartig riechendes Oel. Er ist schwerer als Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Benzol, Aether und Alkohol und wird von Wasser, in dem er unlöslich ist, in Alkohol und Benzolsulfosäure zerlegt. (R. Schiller u. R. Otto[1].)

Thioäther der Benzolsulfonsäure konnten von R. Schiller und R. Otto[2]) weder durch Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf Benzolsulfohydrat, noch auf das Bleisalz des Benzolsulfohydrates erhalten werden. Es bildete sich im letzteren Fall Bisulfid neben dem Bleisalz der Sulfinsäure. Ganz analog verhielt sich das Bleisalz des p-Toluolsulfhydrates und des Aethylsulfhydrates. Im ersteren Fall entstanden braune amorphe Massen.

Sulfobenzolsaures Silber mit Brom ergab nach Limpricht[3]) nur m-Bromsulfobenzolsäure, deren Ag-salz mit Brom 1) m-Bromsulfobenzolsäure, 2) p-Dibromsulfobenzolsäure, 3) Dibromsulfobenzolsäure ($SO^3H(1)Br_{(3)}Br_{(4)}$) lieferte. Aus p-Bromsulfobenzolsaurem Silber erhielt Goslich[4]) mit Brom: Dibromsulfobenzolsäure ($SO^3H(1)$, Br(3), Br(4)) Schmp. 57 bis 58°, Chlorür Schmp. 31°, Amid Schmp. 170°. Nitrodibromsulfobenzolsäure (Chlorür Schmp. 98 bis 99°, Amid Schmp. 210 bis 211°). Tribromsulfobenzolsäure (Chlorür Schmp. 120 bis 121°, Amid Schmp. 152°). m-Nitrobenzolsulfosaures Silber behandelte Reincke[5]) mit Brom ohne ein Bromproduct zu erhalten, immer regenerirte sich die Nitrobenzolsulfosäure. Unter den Reactionsproducten von Brom auf Sulfanilsäure fand R. nur Tribromanilin. o-Amidobenzolsulfosaures Silber mit Brom gab neben Tribromanilin nur o-Amidobenzoësäure. m-Amidobenzolsulfosaures Silber von Limpricht[6]) mit Brom behandelt, lieferte neben m-Amidosulfobenzolsäure, Dibrom-m-amidosulfobenzolsäure eine violette Lösung, die eine hygroscopische Säure enthält. Diese Säure gelang es nur einmal mit NO^2H in eine Säure zu verwandeln, die ein in amethystfarbenen Blättern krystallisirendes Bariumsalz bildete, deren Chlorür den Schmp. 90° und deren Amid den Schmp. 181° hat. Es wäre aus der blauen Säure von der Zusammen-

---

1) Berl. Ber. **9**, 1638.
2) Berl. Ber. **9**, 1636.
3) Berl. Ber. **9**, 1858.
4) Berl. Ber. **9**, 1860.
5) Berl. Ber. **9**, 1863.
6) Berl. Ber. **9**, 1864.

setzung einer Dibromamidosulfobenzolsäure demnach eine Tri- und Tetrabrombenzolsulfosäure entstanden, was nicht recht erklärlich ist. Wiederholungen dieser Versuche ergaben zwar immer die blaue Säure, aber es gelang nie mehr sie zu diazotiren.

m-Chlorsulfobenzolsäure von Kieselinsky [1]).

p-Chlorsulfobenzolsäure von Goslich [2]). Der Schmelzpunkt des Chlorides wird zu 53° angegeben.

Brombenzolsulfosäuren. p-Brombenzolsulfosäure. (Goslich [3]).)

o-Bromsulfobenzolsäure, von Limpricht und A. Berndsen [4]) nur flüchtig untersucht, studirte Bahlmann [5]) genauer. Das Chlorid ist nicht ölförmig, sondern schmilzt bei 51°, das Amid bei 186°. Mit Bromwasser wurden aus dem Silbersalz 2 Dibromsulfobenzolsäuren (Chlorid Schmp. 71°, Amid Schmp. 192° und Chlorid Schmp. 97 bis 98°, Amid Schmp. 252°) erhalten, sowie 2 weniger genau untersuchte Tribromsulfobenzolsäuren.

Tribromsulfobenzolsäure, aus Tribrombenzol mit rauchender Schwefelsäure, liefert nach H. Limpricht und Reincke [6]) ein Chlorür vom Schmp. 62 bis 63°, ein Amid, das sich bei 220° schwärzt, ohne zu schmelzen. Nitrodisulfobenzolsäure aus m-Disulfobenzolsäure mit Salpeterschwefelsäure (Chlorür Schmp. 96°, Amid Schmp. 242°) Amidodisulfobenzolsäure, $C^6H^3NH^2(SO^3H)^2$, $3H^2O$, (Disulfanilsäure) (SO^3H(1), SO^3H(3), NH^2(4)) aus Sulfanilsäure von Drebes und Limpricht [7]). Durch Sulfuriren der m-Amidosulfobenzolsäure wurde eine m-Amidodisulfobenzolsäure erhalten, aus der durch Zerlegung der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol die o-Disulfobenzolsäure (Chlorür Schmp. 105°, Amid Schmp. 283°) entstand. Durch Erhitzen von m-Dinitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure auf 150° konnte Limpricht [8]) nur sehr geringe Mengen einer Dinitrosulfobenzolsäure erhalten. In grösserer Menge entstand eine Dinitrobenzolsulfosäure (Chlorür Schmp. 97°, Amid Schmp. 235°) beim Behandeln von Nitrobenzolsulfosäure mit concentrirter Salpetersäure.

o-Amidosulfobenzolsäure bereits früher [9]) von H. Limpricht und A. Berndsen beschrieben, ist neuerdings von Ersterem [10]) einer

1) Ann. Ch. **180**, 108. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 255.
2) Ann. Ch. **180**, 107. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 255; 256.
3) Ann. Ch. **180**, 93. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 256.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 259.
5) Ann. Ch. **181**, 206. Berl. Ber. **9**, 1862.
6) Berl. Ber. **9**, 549.
7) Berl. Ber. **9**, 552.
8) Berl. Ber. **9**, 553.
9) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 259.
10) Ann. Ch. **181**, 195.

genaueren Untersuchung unterworfen worden. Mit Brom liefert diese Säure neben der bereits bekannten Dibrom- auch eine Monobrom-o-amidosulfobenzolsäure. Aus Dibrom-o-amidosulfobenzolsäure wurde eine Dibromsulfobenzolsäure (1, 3, 5) erhalten, deren Chlorür bei 57,5° und deren Amid bei 203° schmolz, ferner aus dieser eine Nitrodibromsulfobenzolsäure, deren Chlorür bei 121° schmolz. Alle diese Verbindungen sind identisch mit den von Lenz [1]) aus der Sulfanilsäure dargestellten.

m-Amidosulfobenzolsäure [2]) geht nach H. Beckurts [3]) mit mehr als 3 Mol. Brom behandelt in Bromanil über, während ein Chlorüberschuss dieselbe in Chloranil überführt. Mit 2 Mol. Chlor entsteht eine Dichloramidosulfobenzolsäure, $C^6H^2Cl^2NH^2_SO^3H$, $2H^2O$. Die Di- und Tribrom-m-amidosulfobenzolsäure, durch Einwirkung von 2 resp. 3 Mol. Brom auf die m-Amidosulfobenzolsäure erhalten, ist bereits von Berndsen und Limpricht [4]) beschrieben, von H. Beckurts werden die früheren Angaben bestätigt. Aus dieser Dibromamidosulfosäure konnte keine Dibromsulfosäure dargestellt werden, wohl aber gelang es Knuth [5]) die erwähnte Tribrom-m-amidosulfosäure in eine Tribromsulfosäure zu verwandeln und durch Darstellung von Salzen, durch das bei 64,5° schmelzende Chlorür und das bei 220° schmelzende Amid näher zu charakterisiren. Die Nitrotribromsulfobenzolsäure besitzt ein bei 142° schmelzendes Chlorür und ein bei 175° schmelzendes Amid. Die Tribrom-m-amidobenzolsulfosäure führte Beckurts [6]) durch die Diazoverbindung über in die Tetrabrombenzolsulfosäure (Chlorür Schmp. 91,5°, Amid Schmp. über 250°). Nitrotetrabrombenzolsulfosäure (Chlorür Schmp. 146 bis 147°, Amid Schmp. 220 bis 223°). Amidotetrabrombenzolsulfosäure. Pentabromsulfobenzolsäure (Chlorür, Schmp. 90°, Amid Schmp. 250°).

p-Amidobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure). Goslich [7]) beobachtete bei einem aus Anilin und rauchender Schwefelsäure dargestellten Präparat neben den rhombischen, leicht verwitternden Tafeln die Ausscheidung langer, vierseitiger, luftbeständiger Säulen aus den Mutterlaugen und wies nach, dass letztere nur eine andere Modification der p-Amidobenzolsulfosäure sind. Tafeln sowohl als Säulen krystallisiren mit 1 Mol. Krystallwasser; erstere scheiden

1) Ann. Ch. **181**, 23. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 259.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 258.
3) Ann. Ch. **181**, 209. Berl. Ber. **9**, 474.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 258; 259.
5) Berl. Ber. **9**, 476.
6) Ann. Ch. **181**, 216. Berl. Ber. **9**, 477.
7) Ann. Ch. **180**, 96.

sich vorzugsweise aus concentrirteren, letztere aus verdünnteren Lösungen ab.

m-Benzoldisulfosäure von Barth und Senhofer [1]).

m-Dichlorbenzolsulfosäure (F. Beilstein und A. Kurbatow [2]).

Benzoldisulfosäure. Dass bei Einwirkung von Vitriolöl auf Benzolsulfosäure zwei isomere Benzoldisulfosäuren entstehen, hat schon Barth [3]) beobachtet. G. Körner und G. Monselise [4]) zeigten, dass auch aus Benzol und überschüssiger, rauchender Schwefelsäure ein Gemisch von m- und p-Benzoldisulfosäure sich bilden. Die m-Säure nennen G. K. und G. M. α-Säure und die p-Säure β-Säure. Erstere liefert Isophtalsäure und Resorcin, letztere Terephtalsäure und Hydrochinon [5]). Die Verff. beschreiben folgende Derivate der beiden Säuren.

α-Säure. Kaliumsalz, Prismen; Ba-salz + $2H^2O$, Prismen; Pb-salz + $2H^2O$, Prismen; Na-salz + $4H^2O$, Nadeln; Cu-salz + $6H^2O$, blaue Nadeln; Dicyanbenzol, Schmp. 156°; Dichlorür, farblose Prismen, Schmp. 63; Diamid, Nadeln, Schmp. 229°; Dithiophenol (aus Dichlorür Sn + HCl), Nadeln, Schmp. 27,1°, Sdp. 245°.

β-Säure. K-salz + H^2O, Blätter; Ba-salz + H^2O, Krystallkrusten; Pb-salz + H^2O, warzenförmig vereinigte Körner; Dicyanbenzol, Schmp. 222°; Dichlorür, Nadeln, Schmp. 131°; Diamid, Blättchen oder Tafeln, Schmp. 88°; Dithiophenol, sechsseitige Täfelchen, Schmp. 98°.

Die α-Säure entsteht in der grössern Menge. Auch K-salz der β-Säure gibt oberhalb 250° mit KOH geschmolzen Resorcin.

β-Dibromamidobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) daraus Dibrombenzol-, Nitrodibrombenzol-, Tribrombenzol-, Nitrodibrombenzolsulfosäure mit Salzen, Amiden und Chloriden von Lenz [6]) beschrieben.

Nitro-m-bromsulfobenzolsäure, (SO^3H(1) Br(2) NO^2(5)), von Berndsen [7]) aus m-Bromsulfobenzolsäure mit conc. NO^3H erhalten, wurde von Alfred Thomas [8]) genauer untersucht. Chlorür Schmp. 83°, Amid Schmp. 169 bis 170°. Amido-m-bromsulfobenzolsäure aus der Nitrosäure mit Schwefel-

1) Wien. Ber. **72**, (II), 397. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 258.
2) Ann. Ch. **182**, 97. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 324.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 391.
4) Gaz. ch. it. **6**, 133. Berl. Ber. **9**, 583.
5) Siehe hierüber die Angaben Fittig's, der behauptet hatte, es gäbe eine Benzoldisulfosäure, welche einerseits Resorcin, andererseits Terephalsäure liefere, ohne die Bildung des Hydrochionons zu erwähnen. (Jahresb. f. r. Ch. 1874, 391.)
6) Ann. Ch. **181**, 23. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 259.
7) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 259.
8) Berl. Ber. **9**, 1866.

ammonium, wird mit HJ und P zu o-Amidobenzolsulfosäure (Chlorür Schmp. 75,5°, Amid Schmp. 193°) reducirt; beim Erhitzen der Nitrobromsulfobenzolsäure mit alkoholischem NH^3 auf 130° wird sie in Nitramidosulfobenzolsäure überführt. (Auf die Beschreibung der aus diesen Säuren dargestellten Salze sei verwiesen.)

Benzolsulfinsäure und **p-Toluolsulfinsäure** haben R. Schiller und R. Otto [1]) nach einer neuen Methode fast quantitativ darstellen gelehrt, durch Einwirkung von Zinkstaub auf das Chlorür der Sulfonsäure entweder in absolut alkoholischer Lösung oder unter Zusatz von wenig Wasser: $2C^6H^5SO^2Cl + Zn^2 = (C^6H^5SO^2)^2Zn + ZnCl^2$. Nimmt man Wasser, so muss man beide reagirende Körper portionsweise eintragen, wobei immer ein Ueberschuss von Zinkstaub anzuwenden ist. Da das sulfinsaure Zink in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, so lässt sich die Trennung von Chlorzink leicht ausführen.

m-Benzoldisulfinsäure, $C^6H^4(SO^2H)^2$, stellte C. Pauly [2]) nach der von R. Schiller und R. Otto gefundenen Reaction durch Einwirkung von Zinkstaub unter Wasser auf das bei 63° schmelzende m-Disulfobenzolsäurechlorür dar. Das Reactionsproduct wurde mit Kaliumcarbonat zerlegt. Die Säure aus dem Kaliumsalz abgeschieden, bildet eine ölförmige Schichte auf der Salzlösung beim Uebergiessen mit Aether, in dem sie kaum löslich ist. Lackmuspapier röthet sie erst, dann bleicht sie es, an der Luft verändert sie sich rasch.

Anilinfarben.

Die **Electrolyse** von neutralen oder sauren **Anilinsalzlösungen** liefert Anilinschwarz (siehe unten). Eine mit überschüssigem Anilin versetzte, auf dem Wasserbad erwärmte wässrige Lösung von Anilinsulfat liefert, wenn ein electrischer Strom sie passirt, einen minimalen Bodensatz, der sich in Alkohol zu brauner Flüssigkeit löst. Die Flüssigkeit war dunkelroth gefärbt und gab beim Verdampfen einen Rückstand, der zuerst an Aether einen rothen, dann an Alkohol einen violetten Farbstoff abgibt. Letzterer ist löslich in Wasser und färbt Seide violett. Aehnliche Resultate wurden bei der Electrolyse anderer aromatischer Verbindungen erhalten, siehe pag. 223. (C. Goppelsroeder [3])).

Es existiren drei isomere **Rosaniline** wie Rosenstiehl früher bereits mitgetheilt hat, die die Reste von p-Toluidin und Anilin,

---

1) Berl. Ber. **9**, 1584.
2) Berl. Ber. **9**, 1595.
3) Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, 11. Mai 1876.

oder von p-Toluidin, o-Toluidin und Anilin enthalten. Von einander unterschieden werden diese 3 Körper dadurch, dass sie mit Jodwasserstoff erhitzt die Basen regeneriren von denen sie abstammen. Auf die Details der jetzt vorliegenden, ausführlichen Arbeit [1]), die sich in ihrem ersten Theile mit der Darstellung der Generatoren und der Rosaniline selbst, im zweiten mit den Beweisen für die Isomerie beschäftigt, muss verwiesen werden. Als bemerkenswerthe Resultate sind folgende zu beachten: Zur Bildung von

Anilinroth tragen 3 Basen bei: Anilin-, o- und p-Toluidin. Von den dreien kann nur o-Toluidin für sich oxydirt ein Roth liefern und zwar dasselbe, das aus einem Gemenge von Anilin und o-Toluidin entsteht; unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln wird folglich o-Toluidin theilweise in Anilin umgewandelt. Die Reductionsresultate werden aus der kleinen Tabelle ersichtlich.

I. Rosanilin aus Anilin und p-Toluidin von R. α-Rosanilin genannt: $N^3H^3_C^6H^4_2(C^7H^6)H^2O$.

II. Rosanilin aus o-Toluidin
III. » » Anilin und o-Toluidin
} von R. β-Rosanilin genannt: $N^3H^3C^6H^4{=}2(C^7H^6)H^2O$.

IV. Rosanilin aus o-Toluidin und p-Toluidin mit und ohne Anilin: Hauptbestandtheil des Fuchsins $N^3H^3_C^6H^4_o\text{-}C^7H^6_p\text{-}C^7H^6H^2O$.

Zusammensetzung der durch HJ regenerirten Basenmischung.

	I.	II.	III.	IV.
Anilin	25	24	32	28
o-Toluidin	—	73	64	34
p-Toluidin	75	3	4	38.

Fuchsin vereinigt sich bekanntlich mit Ammoniak und die Lösung beider wird farblos. E. Jacquemin [2]) hat beobachtet, dass Wolle in frisch bereitete ammoniakalische Fuchsinlösung getaucht sich roth färbt innerhalb der farblosen Lösung. Um Fuchsin im Wein aufzufinden, räth E. Jacquemin [3]) zunächst zu versuchen, ob sich der Farbstoff auf Schiessbaumwolle oder Wolle fixiren lässt, was bei Fuchsin der Fall ist, während der eigentliche Weinfarbstoff nicht aufgenommen wird. Orseillefarbstoff, der sich in diesem Fall wie Fuchsin verhalten würde, wird durch NH^3 violett gefärbt, während Fuchsin seine Farbe verliert. Ein anderes Verfahren beruht auf der Löslichkeit des Fuchsinammoniaks in Aether. Der durch Kochen von Alkohol befreite Wein wird mit Ammoniak ver-

1) Ann. chim. phys. [5], **8**, 176. Compt. rend. **82**, 415.
2) Compt. rend. **82**, 261.
3) Compt. rend. **83**, 70. Bull. soc. chim. **26**, 68.

setzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird bei Gegenwart von Wolle verdampft, letztere färbt sich bei Anwesenheit von Fuchsin roth. E. Bouilhon [1]) zersetzt das vorhandene Rosanilinsalz durch einen Ueberschuss von Barythydrat in der Wärme, extrahirt den Farbstoff mit Aether und benutzt diese bei Anwesenheit von beträchtlichen Mengen von Rosanilin durch Zusatz eines Tropfens Essigsäure roth werdende Lösung zum Färben von Seide. Fordos [2]) setzt das Rosanilin wie E. J. durch NH^3 in Freiheit, extrahirt aber mit Chloroform. Das Chloroform wird verdampft, der Rückstand mit Wasser unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure aufgenommen und das Fuchsin auf Seide fixirt. Viel rascher kommt man zum Ziel, wenn man ohne die Chloroformlösung von der ammoniakalischen Flüssigkeit zu trennen direct in das Reagensrohr einen Citronensäurekrystall fallen lässt. Der Krystall bedeckt sich mit einer Schicht rothen Rosanilincitrats falls Rosanilin zugegen ist.

Metamorphosen methylirter Rosaniline wurden von Ch. Girard und Ed. Willm [3]) beobachtet. Durch Oxydation eines Gemenges von Methylanilin und Dimethylanilin mit Chlorkupfer erhielten die Vff. Trimethylrosanilin nach der Gleichung: $C^6H^5NHCH^3 + 2C^6H^5N(CH^3)^2 + 3O = C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3 + 3H^2O$. Dasselbe Resultat wird durch Einwirkung von Rosanilin auf Trimethylrosanilin in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Die blaue Farbe der frischen Lösung geht nach und nach in Rothviolett über und enthält dann keine Methylate (Ammoniumverbindungen) mehr sondern Mono-Di- und Trimethylrosanilin. Die Vff. unternahmen das Studium dieser Reactionen, da die Oxydation des Methylanilins zu Monomethylrosanilin, die nach ihrer Meinung von Hofmann herrührt, den auch wirklich eingetretenen Verlauf versprach. Gegenüber dieser Ansicht sieht sich Ch. Lauth [4]) veranlasst, seine Prioritätsansprüche auf die Entdeckung des Methylanilinvioletts geltend zu machen.

Leukanilin wird auffallender Weise beim Erhitzen von Rosanilin oder essigsaurem Rosanilin mit einem Ueberschuss von reinem Dimethylanilin bis zum Siedepunkt des Letzteren in solcher Menge gewonnen, dass es nicht als blosses Nebenproduct betrachtet werden kann. Die Reaction verläuft unter starker Ammoniakentwicklung. (R. Nietzki [5])).

Anilinschwarz. J. J. Coquillon's [6]) weitere Untersuchungen

1) Compt. rend. **83**, 858.
2) Compt. rend. **83**, 980; 1045. Bull. soc. chim. **26**, 489; 530.
3) Bull. soc. chim. **25**, 200.
4) Bull. soc. chim. **25**, 290.
5) Arch. Pharm. [3], **8**, 41.
6) Compt. rend. **82**, 228. Dingl. pol. J. **221**, 68. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 280

ergaben, dass bei der Electrolyse der Anilinsalze mancher organischer Säuren (z. B. Weinsäure) kein Anilinschwarz gebildet wird, dass sich das Schwarz aus salpetersaurem und essigsaurem Anilin von dem aus phosphorsaurem, arsensaurem, salzsaurem und schwefelsaurem gewonnenen durch die Reaction mit Schwefelsäure unterscheidet. In Schwefelsäure löst sich nämlich das Schwarz der 4 zuletzt genannten Salze mit violettrother Farbe um auf Zusatz von Wasser in grünen Flocken wieder auszufallen (dadurch auch von Violanilin unterschieden). Die Bildung von Anilinschwarz erfolgt auch bei Anwendung höchst sorgfältig von jeder Spur eines Metalls befreiter Kohlenstifte als Electroden, also wird sie nicht durch die metallische Natur der Electroden bedingt. Empfehlenswerth zur Darstellung von Anilinschwarz auf electrolytischem Wege, ist nur das salzsaure und das schwefelsaure Anilin, indem das phosphorsaure und arsensaure fast keine Ausbeute liefern. Goppelsroeder [1]) bestätigt das Auftreten von Anilinschwarz bei der Electrolyse von Anilinsalzen und beschreibt die Trennungsmethode desselben von gleichzeitig auftretenden, in gewöhnlichen Lösungsmitteln löslichen Farbstoffen. Auf die Angaben über die verschiedenen Eigenschaften des von G. gewonnenen Körpers, sowie das Verhalten von electrolytisch bereitetem Anilinschwarz gegen Anilin, Methyldiphenylamin, o-Toluidin, Methylanilin, Nitrobenzol sei verwiesen. Aus seinen Analysen leitet G. für das salzsaure electrolytische Anilinschwarz die Formel, $C^{24}H^{21}N^{4}Cl$, ab.

Die weiteren Abhandlungen über Anilinschwarz beschäftigen sich mit den durch Oxydationsmittel aus Anilinsalzen gewonnenen Producten. Von den Beobachtungen von Witz [2]) über die Wirkungsweise der Vanadinsalze bei der Bildung von Anilinschwarz, möge die eine hier eine Stelle finden, dass nämlich äusserst geringe Mengen Vanadinsalz relativ sehr grosse Mengen von Anilin in Anilinschwarz umzuwandeln vermögen.. Nietzki [3]) stellte Anilinschwarz durch Erhitzen eines Gemenges von 20 Gr. Kaliumchlorat, 30 Gr. Kupfersulfat, 16 Gr. Chlorammonium mit 40 Gr. salzsaurem Anilin auf 150 bis 160° nach der Vorschrift von A. Müller [4]) dar. Seine Analysen führen ihn für das salzsaure Anilinschwarz zu der Formel, $C^{18}H^{15}N^{3} \cdot HCl$. Durch Erhitzen von essigsaurem Anilinschwarz mit Anilin auf 150 bis 160° wurde von N. ein blauer Farbstoff erhalten, dessen Analysen resp. die seiner Salze, die Wahl lassen zwischen

---

1) Compt. rend. **82**, 331; 1392. Monit. scient. [3] **6**, 363. Dingl. pol. J. **221**, 75. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 280.

2) Compt rend. **83**, 348.

3) Berl. Ber. **9**, 616, 1160. Dingl. pol. J. **221**, 72.

4) Dingl. pol. J. **201**, 363.

den Formeln: $C^{36}H^{33}N^5$ und $C^{36}H^{31}N^5$. Beim Versetzen einer concentrirten, sehr stark schwefelsauren Lösung von Anilinsulfat mit Kaliumpermanganat erhielt R. Meyer [1]) einen olivengrünen, fast schwarzen Niederschlag, den er für Anilinschwarz hält. Ob der so isolirte Körper mit dem von Coquillon auf electrolytischem Wege gewonnenen Anilinschwarz identisch ist, bedarf noch des Beweises. Jedenfalls zeigen beide Körper sehr ähnliches Verhalten gegen Schwefelsäure. Interessante Thatsachen über die Wirkungsweise einiger Metalle bei der Bildung von Anilinschwarz theilt ferner Antony Guyard [2]) mit. Nur solche Metalle können nach G. die Bildung von Anilinschwarz aus Anilin bewirken, die einmal 2 Oxydationsstufen besitzen und deren Oxydulverbindung eben so leicht oxydirbar als die durch ihre Oxydation entstehende Oxydverbindung leicht reducirbar ist. Desshalb ist Vanadium besonders zur Ueberführung von Anilin in Anilinschwarz geeignet, nach ihm kommt Kupfer u. s. w. Auf die mitgetheilten Details sei verwiesen. Guyard schreibt Pinkney die Entdeckung des merkwürdigen Einflusses der Vanadiumsalze auf die Bildung von Anilinschwarz zu. Nach Rosenstiehl [3]) gebührt jedoch John Lightfoot die Priorität. Die Theorie, nach der das Anilinschwarz als Oxydationsproduct des Anilins aufgefasst wird, entwickelt Rosenstiehl ausführlich in zwei längeren Abhandlungen [4]), die neben vielen früher schon vom Vf. bekannt gegebenen Versuchen eine Reihe neuer Experimente enthalten, sowie einige werthvolle historische Notizen, worauf verwiesen werden muss. Ebenso müssen wir verweisen, auf die Ansprüche, die Grawitz [5]) auf sein Patent über die Bereitung von Anilinschwarz gründet, sowie auf die Beleuchtung dieser Ansprüche von Alland [6]).

Phenole.

Das Verhalten der **Phenole im Thierkörper** veranlasst E. Baumann und E. Herter [7]) zu vergleichenden Untersuchungen, nach denen die Hydroxylderivate des Benzols und seiner Homologen im Organismus gepaarte Schwefelsäuren zu bilden scheinen, ausgenom-

1) Berl. Ber. **9**, 141. Dingl. pol. J. **221**, 70.
2) Bull. soc. chim. **25**, 58. Dingl. pol. J. **222**, 390.
3) Bull. soc. chim. **25**, 291.
4) Bull. soc. chim. **25**, 356. Ann. chim. phys. [5], **8**, 561.
5) Monit. scient. [3], **6**, 1058.
6) Monit. scient. [3], **6**, 1198.
7) Berl. Ber. **9**, 1747.

men aromatische Oxysäuren, sowie überhaupt Phenolverbindungen, welche durch Eintritt irgend welcher Atomgruppen den Charakter einer Säure erhalten haben. Phenol wurde im Menschenharn bei einigen Fällen von Bauchfellentzündung durch E. Salkowski [1]) nachgewiesen. Die erhebliche Menge der unter solchen pathologischen Verhältnissen im Harn des Menschen sich findenden phenolbildenden Substanz fällt stets zusammen mit hohem Indicangehalt. Die Löslichkeit von Phenol in Wasser und die von Wasser in Phenol nimmt gegen 80° schnell zu und bei 84° sind beide Flüssigkeiten in jedem Verhältniss mischbar. (W. Alexejeff [2])).

Phenol bestimmte W. F. Koppeschaar [3]) maassanalytisch mit Benutzung des von Landolt [4]) als Reagens auf Phenol und verwandte Körper empfohlenen Broms nach folgenden Methoden: 1. Phenol wird durch überschüssiges Bromwasser oder 2. durch ein Gemenge von Bromnatrium und Natriumbromat mit Salzsäure in Tribromphenol verwandelt, jedesmal wird das überschüssige Brom mit Jodkalium und Natriumhyposulfitlösung ermittelt. Bezüglich der Details der Ausführung sei auf die Abhandlung verwiesen.

Zum qualitativen Nachweis von Phenol empfiehlt E. Jacquemin [5]) als die weitaus empfindlichste Reaction das Versetzen der zu prüfenden neutralen Flüssigkeit mit einem Tropfen Anilin und unterchlorigsaurem Natron, wodurch eine blaue Färbung entsteht, veranlasst durch Erythrophensäurebildung (s. Anilin.).

Phenol und $SbCl^5$ siehe pag. 107.

G. Ruoff [6]) hat folgende Phenole der durchgreifenden Chlorirung (pag. 105; 223) unterworfen und neben HCl die in Klammern bezeichneten Producte nachgewiesen, Phenol resp. Perchlorphenol (Perchlorbenzol, CO^2, Perchlormethan und Perchloräthan); Kresol (Perchlorbenzol und Perchlormethan); Thymol (Perchlorbenzol, Perchlormethan, Perchloräthan, Perchlorpropan (?) und CO^2); Resorcin (Perchlorbenzol); Pyrogallussäure (Perchlormethan, Perchloräthan und CO^2); Anisol (Perchlorbenzol und Perchlormethan); Phenetol (Perchlorbenzol und Perchloräthan). Chloranil lieferte Perchlorbenzol, Perchlormethan und CO^2. E. Gessner [7]) hat Phenol, C^6H^6O, der energischen Bromirung unterworfen und als Producte nachgewiesen Perbrombenzol und CO^2.

---

1) Berl. Ber. **9**, 1595.
2) Berl. Ber. **9**, 1810.
3) Z. anal. Ch. **15**, 233. Dingl. pol. J. **221**, 486.
4) Berl. Ber. **4**, 770.
5) Arch. Pharm. [3], 8, 47. Z. anal. Ch. **15**, 367.
6) Berl. Ber. **9**, 1495.
7) Berl. Ber. **9**, 1509.

Das Kaliumsalz der **Phenylschwefelsäure** wurde von E. Baumann [1]) im Pferdeharn und im Harn von Kranken aufgefunden, die mit Carbolsäure behandelt worden waren. Weitere Versuche ergaben, dass Phenol in den thierischen Organismus eingeführt, immer das Auftreten der gepaarten Schwefelsäure im Harn veranlasst. Das phenylschwefelsaure Kalium, in heissem Wasser leicht, in kochendem Alkohol schwer löslich, wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Phenol und Schwefelsäure zerlegt. Synthetisch wird es durch Erhitzen mit gepulvertem pyroschwefelsaurem Kalium mit überschüssigem Phenolkalium in concentirter wässriger Lösung gebildet. Nach Alkoholzusatz wird heiss filtrirt; beim Erkalten scheidet sich das Salz aus. Diese Methode ist von allgemeiner Anwendbarkeit.

Die Einwirkung des Sulfuryloxychlorids auf Hydroxylverbindungen aromatischer Radicale hat Marja Mazurowska [2]) untersucht.

Schwefelsäure-Phenoläther bildet sich beim Eintragen von 1 Aeq. Sulfuryloxychlorid in 2 Aeq. Phenol unter lebhafter Reaction. Die entstehende syrupartige violettrothe Flüssigkeit kann nur durch vorsichtiges Erwärmen im Wasserbade gereinigt werden, da sie sich schon bei 100° zersetzt, ohne zu destilliren. Das neutral reagirende Liquidum besitzt das spec. Gew. 1,25. Das durch Zersetzung mit Wasser und Sättigung mit Bariumcarbonat entstehende Bariumsalz, $(C^6H^5SO^4)^2Ba$, krystallisirt in sternförmigen Aggregaten feiner Nadeln. Das entsprechende Kaliumsalz, $(C^6H^5SO^4)K$, bildet durchsichtige Nadeln, welche beim Stehen über Schwefelsäure porcellanartig werden. Aus dem diesen Salzen analogen Bleisalz kann durch Zersetzung desselben mit H^2S die freie Säure erhalten werden, welche über Schwefelsäure in kleinen zerfliesslichen Nadeln krystallisirte.

Schwefelsäure-Nitrophenoläther aus dem flüchtigen Mononitrophenol auf beschriebene Weise erhalten, kann nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Das entsprechende Bariumsalz, $(C^6H^3NO^2SO^4)Ba + 2H^2O$, krystallisirt in orangerothen Krystallen und ist mit dem von Kolbe [3]) und Armstrong [4]) aus der Nitrophenolschwefelsäure erhaltenen Salze gleich zusammengesetzt.

Schwefelsäure-Thymoläther ist eine syrupartige rothe Flüssigkeit. Das aus dieser Verbindung sich ableitende Bariumsalz, $(C^{10}H^{13}SO^4)^2Ba + 2H^2O$, glänzende, farblose Prismen.

Die Frage, ob die beschriebenen Verbindungen analog den mit

1) Berl. Ber. **9,** 54; 1715.
2) J. pr. Ch. **13,** 169.
3) Ann. Ch. Ph. **147,** 71.
4) Ch. Soc. J. [2], **9,** 173.

Alkoholen der Fettreihe erhaltenen Aethern [1]) wirkliche Schwefelsäureäther oder Aether von Sulfosäuren sind, kann durch nähere Untersuchung des von dem Schwefelsäurephenoläther abstammenden Kaliumsalzes der empirischen Formel, $C^6H^5SO^4K$, entschieden werden. Beim Abdampfen der äquivalenten Mengen von Kaliumsalz und Aetzkali haltenden Lösung krystallisirten weisse Nadeln der Verbindung, $C^6H^4\langle^{OK}_{SO^2OK}$, aus, welche sich als vollständig identisch mit dem durch gleiche Behandlung aus dem Kaliumsalz der p-Phenolsulfosäure entstehenden Salz erwiesen. Als Zersetzungsproduct der aus Phenol und Sulfuryloxychlorid erhaltenen Verbindung tritt danach p-Phenolsulfosäure auf. Wird angenommen, dass hierdurch die Constitution der beschriebenen Verbindungen festgestellt ist, so wäre ein Beweis für die verschiedene Natur der Alkohole der Fettreihe und der Hydroxylverbindungen der aromatischen Radicale gegeben, da die aus jenen durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid entstehenden Aether wahre Schwefelsäureäther, die aus diesen dagegen Sulfosäureäther sind.

o-Chlorphenol hat E. Nölting [2]) neuerdings mit schmelzendem Kali behandelt und übereinstimmend mit Faust und Müller neben Brenzcatechin eine gewisse mit der Dauer des Schmelzens zunehmende Menge Resorcin gefunden. Einmal gebildetes Brenzcatechin wurde durch Schmelzen mit KOH nicht in Resorcin überführt.

Trichlorphenol liefert nach H. E. Armstrong und G. Harrow [3]) beim Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Kalium auf über 170° ein Gemisch von Chlorphenoldisulfosäure und Dichlorphenolsulfosäure. Erstere gibt beim Nitriren zunächst Chlornitrophenolsulfosäure und dann Chlordinitrophenol (Schmp. 80,5°), letztere sogleich Dichlornitrophenol (Schmp. 121°). Die NO^2-Gruppen in den beiden letzten Verbindungen stehen zur OH-Gruppe in der Orthostellung. H. E. A. und G. H. machen darauf aufmerksam, dass im Trichlorphenol die in O-Stellung befindlichen Chloratome zuerst ausgetauscht werden. Für das Trichlorphenol würde sich aus diesen Thatsachen die Constitution OH(1)Cl (2. 4. 6.) ergeben.

Tribromphenol lieferte H. E. Armstrong und G. Harrow [4]) beim Erhitzen mit Lösung von Kaliumsulfit auf über 170° nur wenig Sulfosalz und sonst keine definirbaren Producte. Aus dem Auftreten von K^2SO^4 könnte auf eine Reduction des Tribromphenol geschlossen

1) Vgl. S. .
2) Tagl. 1876, 87.
3) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 474.
4) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 476.

werden. Nach den gleichen Autoren [1]) wird Tribromphenol von Salpetersäure in Di-o-nitro-p-bromphenol (Schmp. 141°) verwandelt. Als Zwischenproduct entsteht o-Brom-α-dinitrophenol (Schmp. 117°).

o-Nitrophenol entsteht beim Kochen von o-Dinitrobenzol mit verdünnter Natronlauge. (Aug. Laubenheimer [2])).

o-Amidophenol mit CS^2 am Rückflusskühler gekocht bis die H^2S-Entwicklung aufhörte, lieferte statt des erwarteten Sulfoharnstoffs einen bei 196° schmelzenden, in fast weissen Nadeln krystallisirenden Körper, der zwar die Zusammensetzung eines Oxyphenylsenföls, C^7H^5NSO, aber nicht die Eigenschaften eines Senföls zeigt. (J. Dünner [3])).

Aethenylamidophenol, $C^6H^4\langle{}^{O}_{N}\rangle C\text{–}CH^3$, entsteht nach A. Ladenburg [4]) wenn o-Amidophenol mit Essigsäure-Anhydrid längere Zeit erhitzt und die Masse dann destillirt wird. Das bei 200° übergehende Destillat wird mit feuchtem Kaliumcarbonat oder etwas Kalilauge gewaschen, dann über K^2CO^3 getrocknet und rectificirt. Das Product ist flüssig, farblos, Sdp. 200 bis 201°, spec. Gew. 1,1365 bei 0°, färbt sich an der Luft bald röthlich, scheint mit $CaCl^2$ eine Verbindung zu bilden, riecht ähnlich dem Acetamid. Salze lassen sich schwer darstellen. Sulfat ist sehr zerfliesslich, Chlorhydrat ebenfalls; Chloroplatinat, $(C^8H^7NOHCl)PtCl^4$, gelber, krystallinischer Niederschlag, leicht in seine Componenten zerfallend. Die freie Base und die Salze nehmen leicht H^2O auf und gehen über in Acetamidophenol, rechtwinklige, vierseitige Täfelchen, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich; Schmp. 201°, welches beim Erhitzen mit P^2O^5 wieder in Aethenylamidophenol und beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 130° in Amidophenol und Essigsäure überführt wird. Benzenylamidophenol, $C^6H^4\langle{}^{O}_{N}\rangle C\text{–}C^6H^5$, bildet sich aus o-Amidophenol und Benzoylchlorid [5]), bildet glänzende Blätter, Schmp. 103°, in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich. Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn ein Gemenge von o-Amidophenol und Phtalsäure-Anhydrid der trockenen Destillation unterworfen wird. Schwache Base. Mit Säuren bildet sie leicht zersetzbare Salze. Ein Chloroplatinat bildet schöne, gelbe Prismen. Die freie Base liess sich nicht in Benzoylamidophenol verwandeln, doch konnte durch Erhitzen mit conc. HCl auf 130° die Spaltung in Benzoësäure und Amidophenol herbeigeführt werden. Werden o-Amidophenol und

---

1) Ch. Soc. J. 1876. **1**, 477.
2) Berl. Ber. **9**, 1828.
3) Berl. Ber. **9**, 465.
4) Berl. Ber. **9**, 1524.
5) Siehe hiezu die Angabe von Morse, Jahresb. f. r. Ch. 1874, 337.

Phtalsäure-Anhydrid im Verhältniss ihrer Molekulargewichte mit einander einige Zeit lang auf 220° erhitzt und die gebildete Masse alsdann mit kochendem Alkohol extrahirt, so erhält man aus der alkoh. Lösung Prismen vom Schmp. 220°, welche das Oxyphenylphtalimid, $OH_C^6H^4_N{=}(CO)^2{=}C^6H^4$, darstellen. Beim Erwärmen mit kohlensauren Alkalien, mit kaustischen Alkalien in der Kälte findet Auflösung statt. Es bilden sich Salze, von denen das Natriumsalz, aus Alkohol krystallisirt, schöne Nadeln bildet. Das Natriumsalz hat die Formel $C^{14}H^{10}NaNO^4$. Die entsprechende Säure wird aus dem Natriumsalz durch Salzsäure abgeschieden und bildet, aus Alkohol krystallisirt, Prismen vom Schmp. 223° und der Formel $C^{14}H^{11}NO^4$. Diess ist die Oxyphtalanilsäure, $OH_C^6H^4_NH_CO_C^6H^4_COOH$. p-Amidophenol gibt mit Essigsäure-Anhydrid oder Benzoylchlorid in derselben Weise behandelt wie beim o-Amidophenol beschrieben, keine solche Condensationen, sondern es entsteht ein Diacet-p-amidophenol, Blätter, Schmp. 150 bis 151° und ein Dibenzoyl-p-amidophenol, Schmp. 231°.

Chlornitrophenol, $C^6H^3Cl(NO^2)(OH)$, durch Kochen von Nitro-m-chlornitrobenzol mit wässriger Natronlauge am Rückflusskühler neben einem aus Wasser in gelben, bei 120° schmelzenden Nadeln, krystallisirenden Körper, der wahrscheinlich Monochlorchinon, $C^6H^3ClO^2$, ist. Durch Aether wird der gelbe Körper vom Natriumsalz des Chlornitrophenols getrennt, letzteres durch Umkrystallisiren gereinigt und nach Zersetzen mit SO^4H^2, Destillation mit Wasserdämpfen das Chlornitrophenol in feinen citrongelben Prismen erhalten. In Wasser schwer, in Aether, Alkohol, Eisessig leicht löslich, sublimirt schon bei niederer Temperatur und existirt in zwei physikalisch isomeren Modificationen. Die eine schmilzt bei 38,9° und geht beim Erkalten in eine bei 32,7° schmelzende Substanz über, welche sich allmählich wieder in die erste zurückbildet.

Natriumsalz, $C^6H^3Cl(NO^2)(ONa)$, aus Wasser in concentrisch gruppirten, langen, scharlachrothen, glänzenden, flachen Prismen. Kaliumsalz, scharlachrothe Nadeln. Bariumsalz, $(C^6H^3Cl(NO^2)O)^2Ba+H^2O$, scharlachroth. Calciumsalz, canariengelbe Nädelchen. Bleisalz, orangegelber Niederschlag. Silbersalz, $C^6H^3Cl(NO^2)OAg$, sehr kleine, zinnoberrothe Nädelchen. (Aug. Laubenheimer [1])).

Diazophenol durch directes Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Eis gekühlte ätherische Lösung von Phenol erhalten [2]) ist identisch mit dem Diazophenol aus Nitrophenol vom Schmp. 110°. (P. Weselsky und J. Schuler [3])).

1) Berl. Ber. **9**, 798.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 263.
3) Berl. Ber. **9**, 1160.

Phenolbidiazobenzol, $C^{18}H^{14}N^4O$ oder $\begin{matrix}C^6H^5\text{–}N{=}N \\ C^6H^5\text{–}N{=}N\end{matrix}\!\!>C^6H^3OH$, wird nach Peter Griess [1]) erhalten aus Phenoldiazobenzol, indem man es in Kalilauge löst, mit wässrigem salpetersaurem Diazobenzol vermischt und aus Alkohol umkrystallisirt. Ebenso wird Phenoldiazobenzoldiazotoluol, $C^{19}H^{16}N^4O$, durch Vermischen einer Lösung von Phenoldiazobenzol in Kalilauge mit salpetersaurem Diazotoluol zu gleichen Molekülen dargestellt. Nach Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle bildet es kleine, braungelbe, bei 110° schmelzende Wärzchen.

Phenol-m-sulfosäure (m-Sulfiphenol), $C^6H^4(OH)SO^3H$, stellen L. Barth und C. Senhofer [2]) dar, indem sie m-benzoldisulfosaures Kalium in möglichst wenig Wasser lösen, die 2—3-fache Menge Aetzkali hinzufügen und in einer Silberschale eine Stunde auf 170 bis 180° erhitzen. Durch absoluten Alkohol lässt sich das schwefelsaure Kalium wegschaffen. Aus dem Bleisalz wird die Säure zunächst als Syrup erhalten, aus dem allmählig feine, concentrisch gruppirte Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser sich abscheiden. Eisenchlorid gibt mit der Säure eine violette Farbenreaction.

Kaliumsalz, $C^6H^4(OH)SO^3K + H^2O$, verwittert an der Luft und schmilzt bei 200°; bildet mattglänzende, schuppige Krystallmassen, die aus mikroskopischen platten Nädelchen bestehen. Basisches Kaliumsalz, $+ H^2O$. Bariumsalz, $(C^6H^4(OH)SO^3)^2Ba$, concentrisch gruppirte Nadeln. Kupfersalz, $(C^6H^4(OH)SO^3)^2Cu + 5H^2O$, sehr hygroscopisch. Bleisalz, $(C^6H^4(OH)SO^3)^2Pb + 3H^2O$, farblose, quadratische Tafeln. Silbersalz, Ammoniumsalz, Natriumsalz, $C^6H^4(OH)SO^3Na + H^2O$, grosse rhombische Tafeln. Beim Schmelzen des phenol-m-sulfosauren Kaliums mit Aetzkali entsteht bei 250° fast glatt Resorcin.

Bemerkenswerth ist eine dieser Abhandlung beigefügte Tabelle über die Unterschiede der 3 isomeren Phenolsulfosäuren.

Jul. Post [3]) theilt mit, dass Wilkens die Phenolsulfosäure (m-Sulfiphenol) aus dem entsprechenden Diazosulfibenzol in bekannter Weise dargestellt habe.

Chlornitrophenolsulfosäure und Dichlorphenolsulfosäure siehe bei Trichlorphenol. H. E. Armstrong und G. Harrow [4]) zeigen, dass Dichlorphenolsulfosäure aus Dichlorphenol (1. 2. 4, OH an 1) beim Nitriren ganz in Dichlor-o-nitrophenol übergeht. Das Kaliumsalz der Sulfosäure krystallisirt

1) Berl. Ber. **9**, 627.
2) Berl. Ber. **9**, 969. Wien. Ber. **73**, II, 673; s. Berl. Ber. **8**, 1484.
3) Berl. Ber. **9**, 1121.
4) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 475.

mit $\frac{1}{2}H^2O$ in durchsichtigen Prismen, das Bariumsalz mit $1H^2O$ in concentrisch gruppirten Prismen.

Brenzcatechin wurde von E. Baumann [1]) im Pferde- und im Menschenharn gefunden. Hunde lieferten nach Fleischfütterung kein Brenzkatechin. Eine Untersuchung verschiedener pflanzlicher Nahrungsmittel ergab, dass eine Substanz von den Reactionen des Brenzkatechins weit verbreitet ist; doch bleibt es zweifelhaft ob es sich immer um Brenzkatechin handelt.

Die Eisenchloridreaction auf Brenzcatechin ergibt nach W. Ebstein und J. Müller [2]) zwar direct die smaragdgrüne Färbung, die mit NH^3 in Violett übergeht, aber durch Zusatz von mehr Ammoniak wird diese Färbung durch das sich ausscheidende Eisenoxyd zerstört ohne auf Essigsäurezusatz wieder in Grün zurückzugehen. Verhindert man durch relativ viel überschüssige Weinsäure die Abscheidung von Eisenoxyd aus einer Eisenchloridlösung, so erzeugt Brenzkatechin bei Gegenwart von NH^3 die violette Färbung, die mit Essigsäure in grüngelb übergeht. Statt NH^3 kann man auch CO^3HNa nehmen.

Nitrirte Brenzcatechine siehe bei Protocatechusäure.

Resorcin, seine verschiedenen Darstellungsmethoden und seine Eigenschaften, eine Abhandlung von Frédéric Reverdin [3]) enthält nichts Neues.

Ein ätherartiges Derivat des Recorcins, $C^{12}H^{10}O^3$, wurde von Barth [4]) beim Behandeln von Resorcin mit HCl unter erhöhtem Druck oder mit Na und CO^2 erhalten. In NH^3 gelöst, fällt es durch eine Säure in hellbraunen Flocken, die getrocknet, ein scharlachrothes Pulver bilden, von geringem Färbevermögen. Zeigt prachtvollen Dichroïsmus und liefert mit Zinkstaub Benzol. Einen mit diesem Körper vielleicht identischen Körper erhielt C. Böttinger [5]) beim Behandeln von Resorcin mit NaOH und CO^2.

Resorcindisulfosäure, $C^6H^2{}^{(OH)^2}_{(SO^3H)^2}$, bereitet man nach J. Piccard und A. Humbert [6]) durch Eintragen von einem Theil zerriebenen Resorcins in 10 Theile concentrirte Schwefelsäure, sobald letztere die Temperatur 150 bis 160° erreicht hat. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch weiteres Erhitzen auf 190 bis 200° völlig gelöst, die nach dem Abkühlen gebildeten grösseren Krystalle von der Mutterlauge abgesaugt und mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen. Die so erhaltenen farblosen Krystalle sind in Wasser

1) C.Bl. 1876, 358.
2) Z. anal. Ch. **15**, 465.
3) Monit. scient. [3], **6**, 692.
4) Berl. Ber. **9**, 308; s. a. Ann. Ch. **164**, 122, Anm.
5) Berl. Ber. **9**, 182.
6) Berl. Ber. **9**, 1479.

und Alkohol leicht löslich, an der Luft zerfliesslich und werden durch Eisenchlorid rubinroth gefärbt. Zur völligen Reindarstellung der Säure geht man durch das Bariumsalz, $C^6H^2 \begin{cases} -O \\ -O \end{cases} Ba \; -SO^3 \\ -SO^3 \rangle Ba$ $+ 5H^2O$; das sehr schwer löslich und selbst durch Erhitzen auf 200° nicht vollständig von seinem Wasser zu befreien ist. Weder das Calcium- noch Kalium- oder Natriumsalz konnten krystallisirt erhalten werden.

Tribromresorcin entsteht bei directer Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von Resorcindisulfosäure. (J. Piccard und A. Humbert [1])).

Trijodresorcin, $C^6HJ^3(OH)^2$, bildet sich bei tropfenweisem Zusatz von Chlorjod zu einer kalten, verdünnten, wässrigen Resorcinlösung. Die Reaction ist beendigt sobald weitere Mengen von Chlorjod freies Jod ausgeben. Das Trijodresorcin, als rosenrothes, schweres Pulver ausfallend, wird nach Umkrystallisiren aus CS^2, aus Alkohol und nach Kochen mit einer Jodkaliumlösung oder Thierkohle ganz frei von Jod erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 145° (uncorr.), bei 190° tritt Sublimation und Zersetzung unter Abgabe von Joddämpfen ein. In CS^2, Alkohol, Aether und Eisessig, mit tiefrother Farbe löslich und daraus in langen, schwach rosenrothen Nadeln krystallisirend, löst es sich in Alkalien, alkalischen Carbonaten und Anilin leicht mit brauner Farbe und erleidet Zersetzung. SO^4H^2 in der Kälte ohne Einwirkung, verkohlt es in der Wärme. Conc. NO^3H löst es in der Wärme, beim Kochen bildet sich unter reichlicher Entwicklung von Joddämpfen Styphninsäure. (Arthur Michael und Thomas H. Norton [2])).

Hydrochinon wird nach P. Weselsky und J. Schuler [3]) in fast theoretischer Menge gebildet, wenn man eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Diazophenol nach einem Zusatz von 10 bis 15 pCt. concentrirter SO^4H^2 so lange kocht, bis sich die Flüssigkeit dunkelroth färbt. Bei diesem Verfahren scheidet sich kein Harz ab und man hat nur nöthig nach dem Abkühlen mit Aether zu extrahiren, der beim Abdestilliren das Hydrochnion fast rein hinterlässt.

Bromanil mit PCl^5 und $POCl^3$ mehrere Stunden auf 200° erhitzt, geht in C^6Cl^6 über. (H. Beckurts [4]).)

Mono- und **Diaethylpyrogallol** bilden sich beim Zusatz von 30 Gr. Pyrogallussäure in 300 CC. absolutem Alkohol zu den erforderlichen Mengen Aetzkali und äthylschwefelsaurem Kalium, raschem hermetischem Verschluss des Reactionsgefässes, das 24 Stun-

1) Berl. Ber. **9**, 1482.
2) Berl. Ber. **9**, 1752.
3) Berl. Ber. **9**, 1159.
4) Ann. Ch. **181**, 210. Berl. Ber. **9**, 474.

den im Wasserbad erhitzt wird. Durch Aether, Destillation und Krystallisation wurde die bei 95° schmelzende Mono- von der flüssigen, bei 262° siedenden Diverbindung getrennt. Statt Pyrogallussäure kann auch Tannin verwandt werden. (Rudolf Benedikt[1].)

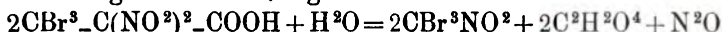
Phloroglucin in stark verdünnter Lösung mit salpetersaurem Toluidin oder Anilin gemischt und eine Lösung von salpetrigsaurem Kalium hinzugefügt, zeigt nach einiger Zeit eine Trübung, die Flüssigkeit wird bräunlichgelb, dann orangeroth und zuletzt scheidet sich ein zinnoberrother Niederschlag aus. Diese Reaction ist für die reagirenden Körper sehr empfindlich und charakteristisch. Aehnlich wie Phloroglucin verhalten sich Maclurin, Catechin, Gelbholzabsud, Hopfenabsud. Statt NO^2K kann auch H^2O^2 genommen werden. (P. Weselsky[2].)

Tribromphloroglucin, $C^6Br^3(OH)^3$, in conc. Salpetersäure vom sp. G. 1,4 gelöst, scheidet alsbald unter stetiger Gasentwicklung schuppige, weisse, sehr zersetzbare Krystalle aus von der Formel $C^3HBr^3N^2O^6$ nach der Gleichung:

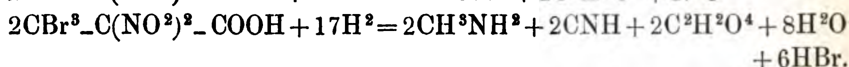


$$C^6H^3Br^3O^3 + 6NO^3H = C^3HBr^3N^2O^6 + 3CO^2 + 4H^2O + N^2O^2 + N^2O^3.$$

Mit Wasser zerfällt dieser Körper in Brompikrin und Oxalsäure, mit Natriumamalgam liefert er Methylamin, Oxalsäure und Blausäure nach folgenden Gleichungen:



$$2CBr^3\text{-}C(NO^2)^2\text{-}COOH + H^2O = 2CBr^3NO^2 + 2C^2H^2O^4 + N^2O$$



$$2CBr^3\text{-}C(NO^2)^2\text{-}COOH + 17H^2 = 2CH^3NH^2 + 2CNH + 2C^2H^2O^4 + 8H^2O + 6HBr.$$

Der weisse Körper ist nach diesen Beziehungen Tribromdinitropropionsäure. (Rudolf Benedikt[3].)

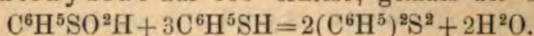
Phenolfarbstoffe. Beim längeren Erhitzen von 2 Theilen Phenol mit 2 Theilen Glycerin und 3 Theilen SO^4H^2 auf 120 bis 130° bildet sich ein Farbstoff, der auf Zusatz von HCl ausfällt, sich mit Alkalien roth färbt und nach dem Trocknen ein schwarzbraunes Pulver bildet. In gleicher Weise geben auch Pyrogallussäure und Thymol Farbstoffe. (C. Reichl[4].)

Anhang.

Benzolsulfhydrat und **Paratoluolsulfhydrat** liessen sich, wie R. Otto[5]) früher angab, am leichtesten durch Reduction des ent-

1) Berl. Ber. **9**, 125.
2) Berl. Ber. **9**, 216; s. a. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 269.
3) Ann. Ch. **184**, 255; Wien. Ber. **73**, II, 657.
4) Berl. Ber. **9**, 1429.
5) Ann. Ch. **149**, 118.

sprechenden sulfinsauren Salzes mit Zink und Schwefelsäure darstellen. Neuerdings empfehlen R. Schiller und R. Otto [1]), nachdem sie die glatte Bildungsweise der Sulfinsäuren aus den Sulfonsäurechloriden mit Zinkstaub kennen gelehrt, direct die rohen sulfinsauren Zinksalze mit Zink und Salzsäure zu reduciren. Wird hierbei Erwärmung nicht vermieden, so treten als Nebenproducte die wenig flüchtigen Disulfide auf. Dieses Auftreten erklärten R. Schiller und R. Otto [2]) durch die Wechselwirkung zwischen den zunächst in Freiheit gesetzten Sulfinsäuren und den Sulfhydraten, die sich aus ihnen bilden. Durch das Experiment wird diese Erklärung bestätigt und gezeigt, dass Benzolbisulfid und Paratoluolbisulfid entstehen, wenn man 1 Mol. Sulfinsäure mit 3 Mol. Sulfhydrat auf 100° erhitzt, gemäss der Gleichung:



$$C^6H^5SO^2H + 3C^6H^5SH = 2(C^6H^5)^2S^2 + 2H^2O.$$

Benzolsulfhydrat wird durch SO^3 unter Reduction in das Bisulfid übergeführt (R. Schiller und R. Otto [3]).

Phenylbisulfid wird durch KOH gespalten unter Wasserbildung in die Kaliumsalze des Benzolsulfhydrates und der Benzolsulfinsäure. Durch Chlor wird bei Gegenwart von Wasser aus Phenylbisulfid, Benzolsulfonchlorür und Benzolsulfonsäure neben etwas Chlorbenzol und Sulfurylchlorür. (R. Schiller und R. Otto [4]).)

Phenyloxybisulfid $(C^6H^5)^2S^2O^2$ entsteht: 1) neben einer grossen Menge Nitrobenzolsulfosäure bei gemässigter Oxydation des Benzolsulfhydrates mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3; 2) beim Eindampfen der wässrigen Lösung von Benzolsulfinsäure; 3) bei Einwirkung Wasser entziehender Substanzen, conc. Schwefelsäure, Phosphorsäure-Anhydrid auf die Natriumsalze der Sulfinsäuren; 4) unter nicht näher ermittelten Bedingungen beim Aufbewahren der reinen Sulfinsäuren. Der Schmelzpunkt des Phenyloxybisulfids liegt bei 45°; durch KOH wird es beim Kochen in Benzolsulfosäure, Benzolsulfinsäure und Benzolbisulfid zerlegt. (C. Pauly und R. Otto [5]).)

Oxysulfobenzid, $(C^6H^4OH)^2SO^2$, krystallisirt aus seiner fast gesättigten Lösung in Eisessig bei sehr allmählicher Abkühlung in orthorhombischen Prismen. In folgender kleiner Tabelle gibt J. Annaheim [6]) die specifischen Gewichte und Molekularvolume einiger Oxysulfobenzidderivate:

---

1) Berl. Ber. **9,** 1587.
2) Berl. Ber. **9,** 1588.
3) Berl. Ber. **9,** 1638.
4) Berl. Ber. **9,** 1637.
5) Berl. Ber. **9,** 1639.
6) Berl. Ber. **9,** 1148.

	spec. Gew.	Molekularvol.
Oxysulfobenzid bei 15°	1,3663	182,9
Tetrachloroxysulfobenzid bei 16°	1,7774	218,2
Tetrabromoxysulfobenzid bei 17°	2,3775	238,0
Tetrajodoxysulfobenzid bei 19°	2,7966	269,5.

Binitrosulfobenzid (Binitrophenyloxysulfid), $(C^6H^4(NO^2))^2SO^2$, wurde von Schmid und Noelting[1]) durch Einwirkung von $C^6H^5NO^2$ auf SO^3 in silberglänzenden, bei 167° schmelzenden Blättchen erhalten und seine Identität mit dem von Gericke durch directes Nitriren des Phenyloxysulfids erhaltenen Nitroproducte festgestellt. Die durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium aus beiden erhaltenen Amidoproducte schmelzen bei 168°, sie bilden kleine, weisse, in Wasser schwer lösliche Nädelchen.

Bibrombinitrooxysulfobenzid, $\left.\begin{matrix} C^6H^2BrNO^2OH \\ C^6H^2BrNO^2OH \end{matrix}\right\} SO^2$, ein in schwach strohgelb gefärbten, bei 284 bis 285° schmelzenden Nadeln aus Eisessig krystallisirender Körper bildet sich bei der directen Einwirkung von Brom auf Binotrooxysulfobenzid.

Bijodbinitrooxysulfobenzid, $\left.\begin{matrix} C^6H^2JNO^2OH \\ C^6H^2JNO^2OH \end{matrix}\right\} SO^2$, schmilzt, aus Eisessig krystallisirt, bei 294 bis 295° und wird gebildet, wenn man Dinitrooxysulfobenzid mit alkoholischer Jodlösung und gelbem Quecksilberoxyd auf dem Wasserbad erwärmt. Beide Körper haben saure Eigenschaften. (J. Annaheim[2]).)

C. Gräbe[3]) theilt mit, dass **Diphenylendisulfid** zuerst von Stenhouse[4]) beobachtet wurde.

Toluol und seine Derivate.

Toluol lieferte beim energischen Bromiren Perbrombenzol und Perbrommethan. (E. Gessner[5]).)

Benzyljodid mit Silbernitrit zersetzt, liefert unter starker Entwicklung rother Dämpfe Benzaldehyd und Benzoësäure neben einer kleinen Menge einer anderen Säure, deren Natur wegen Mangel an Material nicht festgestellt werden konnte.

J. J. van Renesse[6]) konnte kein Nitrobenzol finden, was nach V. Meyer (s. Engel: »La série grasse et la série aromatique) entstehen soll. In Folge dieser Publication erklärt V. Meyer[7]) niemals eine derartige Mittheilung gemacht zu haben und bestätigt

1) Berl. Ber. **9,** 79.
2) Berl. Ber. **9,** 660.
3) Ann Ch. **180**, 234.
4) R Soc. Proc. **14,** 351; Ann. Ch. Ph. **140,** 288.
5) Berl. Ber. **9,** 1508.
6) Berl. Ber. **9,** 1454.
7) Berl. Ber. **9,** 1736.

die Versuchsresultate von Renesse. Heinrich Brunner, der seiner Zeit mit V. Meyer dieselbe Reaction studirte, theilt nun [1]) mit, dass bei der Einwirkung von Silbernitrit und Silbernitrat auf Benzylchlorid, die fast ohne Entwicklung rother Dämpfe stattfand, mit Aether dem Reactionsproduct stickstoffhaltige Körper entzogen wurden. Bei einem Versuch, sie zu destilliren, trat zwischen 170 bis 180° unter massenhafter Entwicklung rother Dämpfe, Zersetzung ein. Zersetzungsproducte waren im ersten Falle hochsiedende, stickstofffreie Körper, deren Natur noch nicht festgestellt ist, im zweiten Falle Benzoësäure und Benzaldehyd und ein bei 265° siedender stickstofffreier Körper. Chlorbenzyl mit Kaliumnitrit und wenig Wasser auf 150° erhitzt im zugeschmolzenen Rohr, ergab neben Benzoësäure, Benzaldehyd und Anthracen, zwischen 180 bis 200°, 200 bis 280° und über 280° siedende stickstofffreie Flüssigkeiten, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

o-Bromtoluol wird nach Versuchen von Boernstein [2]) leicht rein erhalten durch Behandlung des flüssigen Bromtoluols mit Na. Letzteres greift vorzugsweise das p-Bromtoluol an.

o-, m-, p-Brombenzylbromid. Detaillirtere Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften dieser 3 Körper gibt C. Loring Jackson [3]). Interessante Beziehungen gab die Untersuchung über die Ersetzbarkeit des Broms in der Seitenkette beim Kochen mit Natriumacetat. Die Quadratwurzeln aus den unter gleichen Bedingungen von gleichen Mengen der drei isomeren Bromide in gleichen Zeiten gelieferten Brommengen verhalten sich wie die Distanzen eines Eckpunktes in einem regulären Sechseck von den andern Eckpunkten.

p-Nitrobenzylbromid bildet, durch längere Einwirkung von Br auf p-Nitrotoluol bei 125 bis 130° erhalten, aus Alkohol krystallisirt seideglänzende, verfilzte, bei 99 bis 100° schmelzende Nadeln. Leicht löslich in Eisessig, Aether und Alkohol; erzeugt, auf die Haut gebracht, einen brennenden Schmerz, reizt Augen und Nasenschleimhäute in unerträglicher Weise.

p-Nitrobenzylenbromid, $C^6H^4NO^2CHBr^2$, wird nach derselben Methode bei Einwirkung von mehr Brom erhalten. In Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt aus ersterem in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln, oder rectangulären Blättchen. Schmp. 82 bis 82,5°.

---

1) Berl. Ber. **9**, 1744.

2) s. Bohuslaw Reymann, Bull. soc. chim. **26**, 533.

3) Berl. Ber. **9**, 931. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 274.

p-Nitrobenzotribromid scheint bei etwas höherer Temperatur auch zu entstehen, aber es konnten nur die Zersetzungsproducte dieses unbeständigen Körpers nachgewiesen werden.

Mehr als 1 Atom Chlor scheint p-Nitrotoluol nicht aufnehmen zu können. Den Schmp. des p-Nitrobenzylchlorids gibt Carl Wachendorff [1]) zu 73° an, während ihn früher Grimaux bei 70° fand, bei dem durch Nitriren von Benzylchlorid dargestellten Product.

m-Chlor-p-nitrotoluol, $C^6H^3NO^2ClCH^3$, Schmp. 64 bis 65° entsteht aus p-Nitrotoluol mit $SbCl^5$. Krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Spiessen und liefert bei der Oxydation die von Hübner beschriebene Nitro-m-chlorbenzoësäure.

m-Nitrobenzylbromid Schmp. 57 bis 58° krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln oder dünnen Blättern.

m-Nitrobenzylenbromid Schmp. 101 bis 102° mikroskopische Nädelchen.

m-Nitrobenzotribromid konnte nicht erhalten werden. Ein vom p- und m-Nitrotoluol durchaus verschiedenes Verhalten zeigt nach W. das o-Nitrotoluol gegen Brom. Beim Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr bildet sich Bibrom-o-nitrotoluol Schmp. 225 bis 226°. Sublimirt in weissen Nadeln unter theilweiser Zersetzung, und ist leicht löslich in Aether, Alkohol und wässrigen Alkalien. W. berichtigt an dieser Stelle die früher [2]) als o-Nitrobenzylchlorid und -bromid bezeichneten Körper in p-Nitrobenzylchlorid resp. -bromid.

Nitrodibromjodtoluol, $C^7H^4Br^2JNO^2$, (CH^3(1)Br(3)Br(5)J(4) NO^2(2)), durch Behandlung von Dibromjodtoluol mit rauchender NO^3H gewonnen, bildet nach Destillation mit Wasserdampf, aus Eisessig krystallisirt bei 69° schmelzende flache Nadeln. Daraus Amidodibromjodtoluol, aus Alkohol krystallisirt, Schmp. 64°. Nach vierwöchentlicher Behandlung mit Natriumamalgam geht dieser Körper in o-Toluidin über. Die Acetylverbindung von Amidodibromjodtoluol schmilzt bei 121°. Amidodibromjodtoluol liefert Dibromdijodtoluol, $C^7H^4Br^2J^2$, Schmp. 68°, in Alkohol schwer löslich, krystallisirt in Prismen. Nitrirt man Dibromdijodtoluol mit rauchender NO^3H so resultirt Dibromdijodnitrotoluol, $C^7H^3Br^2J^2NO^2$, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, aus Alkohol in bei 129° schmelzenden Tafeln krystallisirend. Nach sechswöchentlicher Behandlung mit Natriumamalgam, in der Siedehitze entstand aus Nitrodibromdijodtoluol gleichfalls

1) Berl. Ber. 9, 1346.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 276.

o-Toluidin, dessen Acetylverbindung bei 102° schmilzt. (E. Wroblewsky [1])).

Nitroäthylazo-p-tolyl, $C^6H^4\langle{CH^3 \atop N^2_C^2H^4NO^2}$, durch Fällung der verdünnten, wässrigen Lösung des aus p-Toluidin bereiteten salpetersauren Diazosalzes mit Nitroäthankalium dargestellt. Orangerothe Prismen von charakteristischem Stahlglanz, die bei 132° unter Zersetzung schmelzen. In concentrirte SO^4H^2 gestreut gibt der Körper eine fuchsinrothe Lösung ähnlich der der Benzolverbindung, deren Farbe bald schmutzig wird. Ein ausgezeichnet krystallisirtes Präparat zersetzte sich nach einigen Monaten plötzlich zu einer dunkeln Harzmasse. In Alkalien mit intensiv rother Farbe löslich, liefert es Alkalisalze, die den früher [2]) beschriebenen sehr ähnlich sind. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes gibt mit $Hg(NO^3)$, $HgCl^2$, $CuSO^4$, $ZnCl^2$, $Pb(C^2H^3O^2)^2$ (meist gelbe) Niederschläge, mit $AgNO^3$ einen rothbraunen Niederschlag der bald schwarz wird.

Nitroäthylazo-o-tolyl, $C^6H^4\langle{CH^3 \atop N^2_C^2H^4NO^2}$, bildet orangefarbene, breite, bei 87 bis 88° schmelzende Nadeln. Das neutrale Natriumsalz ist nicht nur in Alkalien, sondern auch in reinem Wasser sehr schwer löslich. In conc. SO^4H^2 löst sich die Säure mit rother, bald verschwindender Farbe. Die Fällungen gleichen denen der p-Verbindung, nur ist das Silbersalz schöner. Beide Verbindungen färben Seide. Neutrale Ammonsalze kann man von den gemischten Azoverbindungen nicht erhalten. Aus der rothen ammoniakalischen Lösung scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung die freie Säure wieder ab. (J. Barbieri [3])).

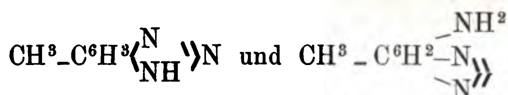
Di-o-toluylnitrosamin, $(C^7H^7)^2NNO$, entsteht nach O. Witt [4]) durch Einwirkung von $C^2H^5NO^2$ auf Di-o-toluylamin. Mit SO^4H^2 färbt es sich blaugrün, bei —18° ist es noch flüssig. Di-p-toluylnitrosamin, $(C^7H^7)^2NNO$, durch $C^2H^5NO^2$ aus Di-p-toluylamin. Mit SO^4H^2 gibt dieser Körper eine grüne Färbung, er krystallisirt in dicken, gelben Prismen.

Tribenzylamin liefert bei durchgreifender Chlorirung (pag. 105; 223) Perchlorbenzol, HCl und N^2 neben Perchlormethan (G. Ruoff [5])).

Amidoazotoluylen, $C^7H^7N^3$, wurde von Ladenburg [6]) beim Studium der Einwirkung von NO^2K auf schwefelsaures p-m-Toluylendiamin erhalten. Aus Toluol scheidet sich der Körper

1) Berl. Ber. **9**, 1055.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 238.
3) Berl. Ber. **9**, 387.
4) Monit. scient. [3], **6**, 269.
5) Berl. Ber. **9**, 1495.
6) Berl. Ber. **9**, 220.

in farblosen durchsichtigen Prismen ab, die an der Luft verwittern, bei 83° schmelzen und bei 323° fast unzersetzt flüchtig sind. Von den 2 Constitutionsformeln:



hält L. die letztere für die wahrscheinlichere. Bei Einwirkung des NO^2K auf schwefelsaures p-o-Toluylendiamin ergab sich ein bei 99° schmelzender Körper von dem L. erwartet, dass er dem von P. Griess und Caro aus m-Phenylendiamin auf dieselbe Weise erhaltenen Phenylenbraun, Triamidoazobenzol analog zusammengesetzt sein wird.

Oxytoluole.

Das Kaliumsalz der **α-Kresylschwefelsäure** findet sich nach E. Baumann [1]) im Pferdeharn neben dem phenylschwefelsauren Kalium, von dem es seiner etwas geringeren Löslichkeit wegen durch häufiges Umkrystallisiren getrennt werden kann. Seine Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Reaction.

Kresolfarbstoffe. Ein rother, gegen Säuren beständiger, durch Alkalien veränderlicher Farbstoff entsteht beim Erhitzen von Steinkohlenkresot mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad. (J. Annaheim [2])).

C^8H^{10} und Derivate.

Isoxylol wurde von Ch. Gundelach [3]) durch unvollkommene Oxydation des Xylols aus Steinkohlentheer völlig rein erhalten als bei 139° siedende, farblose Flüssigkeit. Beim Einleiten von Chlor in Isoxyloldampf entstand Isotolylchlorid, $C^6H^4\langle{}^{CH^3}_{CH^2Cl}$, eine farblose bei 195° siedende Flüssigkeit.

Isoxylol wird rein dargestellt durch längeres Kochen von käuflichem Xylol (aus Steinkohlentheeröl) vom Siedep. 138 bis 141° mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. NO^3H auf 3 Vol. H^2O) am Rückflusskühler, Verdünnen mit H^2O und Abdestilliren des unangegriffenen Kohlenwasserstoffs im Dampfstrom. Das so erhaltene Isoxylol wurde mit verdünnter NO^3H 24 bis 48 Stunden auf 130 bis 150° erhitzt, wobei sich m-Toluylsäure und Isophtalsäure bilden in mit der Concentration der angewandten Säure wechselnden Mengen.

1) Berl. Ber. **9**, 1389.
2) Berl. Ber. **9**, 662.
3) Compt. rend. **82**, 1444.

Durch Destillation mit Wasserdampf lässt sich die m-Toluylsäure leicht von der Isophtalsäure trennen und aus Wasser in bei 105 bis 106° schmelzenden prismatischen Krystallen erhalten, die durch Oxydation mit $Cr^2O^7K^2$ und SO^4H^2 in Isophtalsäure übergehen. (Alexis Brückner [1])).

Isoxylol wird nach Rymowicz und Wroblevsky [2]) in sehr kleiner Menge erhalten nach achttägigem Erwärmen von m-Jodtoluol mit Jodmethyl und Na in Aether. Aus den angewandten 43 Gr. Jodtoluol resultirten circa 2 Gr. eines bei 140 bis 142° siedenden Kohlenwasserstoffs, der bei der Oxydation mit Chromsäure Isophtalsäure lieferte.

o-Tolylchlorid, $C^6H^4\langle{}^{CH^2Cl}_{CH^3}$, entsteht beim Chloriren von o-Xylol in der Siedehitze, sein Siedepunkt liegt bei 197 bis 199° Bei der fractionirten Destillation wurde unter partieller Zersetzung ein bei 103° schmelzender, bei 125° (?) siedender Körper erhalten, der das Toluylendichlorid zu sein scheint. Ein drittes bei 83° schmelzendes Chlorid wurde gleichfalls im Rohproduct gefunden. (Bohuslaw Reymann [3])).

Monobromxylol, $C^6H^3Br(CH^3)^2$, beim Durchleiten von NO^2H durch eine alkoholische Lösung von Monobromxylidin [4]) erhalten, siedet bei 204°, erstarrt nicht bei —20° und hat bei 20° das spec. Gew. 1,362. (E. Wroblewsky [5])).

Dibromxylol wurde von W. beim Fractioniren des rohen Monobromxylols in kleiner Menge erhalten, es siedet bei etwa 252°.

α-Xylidin nennt A. W. Hofmann [6]) ein Xylidin, das er aus einem bei 200 bis 240° siedenden Rohöl zunächst durch die Schwerlöslichkeit seines Chlorhydrates von einem gleichzeitig vorkommenden β-Xylidin getrennt gewann. Aus der nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 127 bis 128° schmelzenden Acetylverbindung abgeschieden, zeigte die Base den Siedepunkt 212° (uncorr.)

Dixylylsulfoharnstoff, $CS(NH\text{-}C^6H^3(CH^3)^2)^2$, durch Digestion dieses Xylidins mit CS^2 am Rückflusskühler erhalten. In Wasser vollkommen unlöslich, in Alkohol spärlich löslich. Schmelzpunkt der blendend weissen, harten Krystalle bei 152 bis 153°. Bei Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht aus dem Sulfoharnstoff das sehr niedrig schmelzende Xylylsenföl. Durch Entschweflung des Sulfoharnstoffs mit Bleioxyd in Gegenwart von alkoholischem NH^3 wird leicht Dixylylguanidin, $CNH(NHC^6H^3$

1) Berl. Ber. **9**, 405.
2) Berl. Ber. **9**, 496.
3) Bull. soc. chim. **26**, 532.
4) Genz, Berl. Ber. **3**, 225.
5) Berl. Ber. **9**, 495.
6) Berl. Ber. **9**, 1292.

$(CH^3)^2)^2$, erhalten, das aus Alkohol in weissen, in Wasser unlöslichen, bei 156 bis 158° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Nitroacetxylidid, $C^6H^2(CH^3)^2NO^2NH(C^2H^3O)$, entsteht durch Eintragen von Acetxylidid in ein Gemenge von 5 Th. rauchender mit 1 Th. gewöhnlicher NO^3H. Bildet aus siedendem Wasser krystallisirt, gelbliche, bei 172 bis 173° schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit concentrirter HCl wird aus der Acetverbindung das Nitroxylidin, $C^6H^2(CH^3)^2NO^2NH^2$, gewonnen, das aus Wasser oder Alkohol in orangerothen Nadeln krystallisirt. Schmp. 69°. Durch Reduction mit Sn und HCl wird aus dem Nitroxylidin das Xylendiamin (Diamidoxyl), $C^6H^2(CH^3)^2(NH^2)^2$, dargestellt, das aus Wasser oder Alkohol in glänzenden Blättchen oder feinen weissen Nadeln erhalten wird, in trockener Luft unverändert bleibt und sich an feuchter Luft langsam bräunt. Schmp. 74 bis 75°.

Xylenol, $C^6H^3(CH^3)^2OH$, aus reinem Metaxylol auf gewöhnlichem Wege dargestellt, zeigte nach L. Lako [1]) bei 767 Mm. einen Siedepunkt zwischen 206,5 und 208,5° (corr.). Das aus diesem Xylenol erhaltene Mononitroxylenol, $C^6H^2(CH^3)^2NO^2OH$, schmolz bei 68,5°. Ein reines Dinitroxylenol konnte nicht dargestellt werden.

C^9H^{12} und Derivate.

Mesitylen und **Pseudocumol** sind die einzigen im Steinkohlentheer vorkommenden Trimethylbenzole wie Oscar Jacobsen [2]) jetzt nachgewiesen zu haben glaubt. Das früher von J. [3]) beschriebene isocumolschwefelsaure Barium erwiess sich als ein Doppelsalz von mesitylen- und pseudocumolschwefelsaurem Salz. Durch die Kaliumsalze wird nach oft wiederholtem Krystallysiren aus weingeistiger Lösung eine wesentliche Trennung erreicht und das frühere isocumolschwefelsaure Kalium enthielt überwiegend das Salz der Pseudocumolschwefelsäure. Durch partielle Oxydation ist keine Trennung zu erzielen. Die völlige Trennung der beiden Trimethylbenzole gelingt durch die Amide ihrer Sulfosäuren, die durch Behandlung der Sulfochloride (aus den Natriumsalzen mit PCl^5 dargestellt) mit concentrirtem Ammoniak erhalten werden, aus denen durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure die Kohlenwasserstoffe resultiren.

Pseudocumolschwefelsäure, $C^9H^{11}SO^3H + 2H^2O$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche Würfel, die in verdünnter Schwefelsäure verhältnissmässig schwer löslich und durch letztere Eigenschaft von der Mesitylenschwefelsäure leicht trennbar sind.

1) Ann. Ch. **182,** 30.
2) Ann. Ch. **184,** 179. Berl. Ber. **9,** 256.
3) Ann. Ch. **146,** 85.

Pseudocumolsulfamid, $C^9H^{11}SO^2NH^2$, wenig löslich in Alkohol, aus dem es in harten, durchsichtigen Prismen vom Schmp. 175 bis 176° krystallisirt. Als Nebenproduct Dipseudocumolsulfamid, $(C^9H^{11}SO^2)^2NH$, wenig löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Schmp. 177°.

Mesitylensulfamid, $C^9H^{11}SO^2NH^2$, Schmp. 141 bis 142° leicht löslich in Alkohol, aus dem es sich als weiche, langfaserige, asbestähnliche Masse ausscheidet, die sublimirt eine wollige, lockere Krystallmasse bildet.

Dimesitylensulfamid, $(C^9H^{11}SO^2)^2NH$ ist in kaltem Wasser fast nicht, in heissem leicht löslich, aus dem es sich in langen, biegsamen, bei 124° schmelzenden Nadeln ausscheidet.

Selbst nach der sorgfältigsten Rectification kommt in der Fraction der Trimethylbenzole noch Isoxylol vor, das aus einem bei 130° schmelzenden Sulfamid abgeschieden wurde, und ein Kohlenwasserstoff, der bei der Oxydation die sog. Insolinsäure liefert, die sich als identisch mit Terephtalsäure erweist.

Der nicht in Schwefelsäure lösliche Theil des Theercumols besteht aus einem bei 170 bis 171° siedenden Paraffin, $C^{10}H^{22}$, das bei der Oxydation eine vielleicht mit Borodin's Isocaprinsäure identische Säure liefert und einem bei etwa 160 Grad siedenden Terpen, welches durch Behandlung mit Schwefelsäure völlig polymerisirt wird.

Cumophenol, $C^3H^7\text{-}C^6H^4\text{-}OH$ haben E. Paternó u. P. Spica[1]) aus Cumolsulfosäure erhalten; weisse Nadeln; Schmp. 61°; Sdp. 228 bis 229° (corr.). Methyläther, flüssig, lichtbrechend; Sdp. 213 bis 214°; spec. Gew. 0,962 bei 0°; scheint bei Oxydation Anissäure zu liefern. Acetat, Sdp. 244°; spec. Gew. 1,026 bei 0°.

$C^{10}H^{14}$ und Derivate.

Aethyldimethylbenzol, $C^6H^3(CH^3)^2C^2H^5$ ((1), (3), (5)), stellte E. Wroblewsky[2]) synthetisch dar durch Behandlung des Monobromxylols mit Bromaethyl und Na in Aether. Es siedet constant bei 185°, bleibt bei —20° flüssig und besitzt bei 20° das spec. Gew. 0,861. Bei der Oxydation mit Chromsäure konnte nur Essigsäure gefunden werden. Nach 20stündigem Kochen mit einer Salpetersäure von 1 Vol. NO^3H und 2 Vol. H^2O ergab sich Mesitylensäure und wahrscheinlich Oxyuvitinsäure. Das erhaltene Aethyldimethylbenzol ist also das symmetrische, sowohl den Oxydationsproducten nach, als dem verwandten Bromxylol, das aus dem Brom-

1) Gaz. ch. it. **6,** 535; Berl. Ber. **10,** 83.
2) Berl. Ber. **9,** 495; s. hierüber auch G. Krämer u. M. Grodski, Berl. Ber. **9,** 1920.

xylidin von Genz dargestellt war. Mesitylen konnte aus diesem Bromxylol nicht dargestellt werden, die Reaction mit CH^3J und Na in Aether verlief durchaus nicht glatt.

Thymochinon erhält H. E. Armstrong [1]) bei der Destillation von Monamidothymol aus Nitrosothymol (in dem die NH^2-Gruppe die Parastellung einnimmt) mit Eisenchlorid. Die Ausbeute entspricht etwa der Hälfte des zur Darstellung des Nitrosothymols angewandten Thymols; s. auch Schiff, Inauguraldissertation pag. 52.

Oxythymochinon. Ueber eine Abhandlung von C. Liebermann [2]) »zur Constitution des Oxythymochinons« wird in dem Abschnitt über Stellungsfragen berichtet werden.

Phenylbutyl, siehe bei Phenylbutylen.

Propylisopropylbenzol (Sdp. 205 bis 208°) entsteht nach E. Paterno und P. Spica [3]) bei Einwirkung von Zinkäthyl auf das Chlorid des Cuminalkohols.

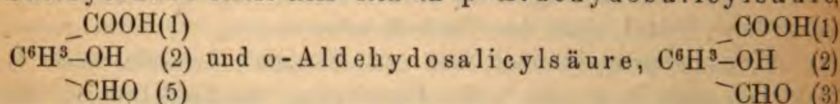
Alkohole und Aldehyde.

Normalen Phenyläthylalkohol, $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$, hat Br. Radziszewski [4]) aus dem Aldehyd der α-Toluylsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam und Alkohol dargestellt. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruche und 1,0337 spec. Gew. bei 21°, Sdp. 210°; gibt bei vorsichtiger Oxydation mit chromsaurem Kalium etc. α-Toluylsäure. Der Essigäther des Alkohols entsteht leicht beim Erhitzen desselben mit Essigsäure-Anhydrid auf 150°; farblose Flüssigkeit von starkem und angenehmem Geruch, spec. Gew. 1,0286, Sdp. 224°; zersetzt sich leicht mit KOH in Kaliumacetat und Phenyläthylalkohol. Eine in dünnen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche neben dem Alkohol bei dessen Darstellung erhalten wurde, ist nicht näher untersucht.

Neue Synthese aromatischer Aldehyde und Säuren. K. Reimer [5]) fand, dass beim Erwärmen wässeriger Lösungen von Alkaliphenolaten mit Chloroform Aldehyde aromatischer Oxysäuren entstehen. H. Kolbe [6]) verwandte statt des Chloroforms zu dieser Reaction Chloralhydrat. Indem wir bezüglich der detaillirten Beschreibung der einschlägigen Versuche und der daran geknüpften Betrachtungen auf die Originalarbeiten [7]) verweisen, geben wir hier eine Zusammenstellung der bis jetzt erzielten Resultate.

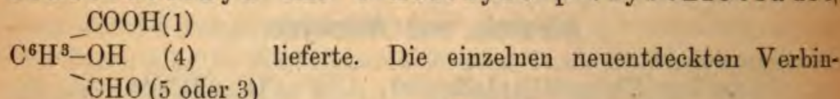
1) Ch. News. **34,** 281.
2) Berl. Ber. **9,** 1778.
3) Gaz. ch. it. **6,** 99; Berl. Ber. **9,** 581.
4) Berl. Ber. **9,** 372.
5) Berl. Ber. **9,** 423.
6) J. pr. Ch. **14,** 329, Anm.
7) Reimer, Berl. Ber. **9,** 423; Reimer und Tiemann, Berl. Ber. **9,** 824; 1268. H. Kolbe (J. pr. Ch. **14,** 328; 338) macht zu den Abh. von Reimer und Tiemann einige Bemerkungen theoretischer Natur

Phenol gab Salicylaldehyd und p-Oxybenzoëaldehyd, nebenbei entstand eine nicht unbeträchtliche Menge von Rosolsäure, wahrscheinlich gebildet durch Einwirkung des Salicylaldehyds auf noch unverändertes Phenol. Die isomeren Kresole geben Homologe des Salicylaldehyds und des p-Oxybenzoëaldehyds; Brenzcatechin-Protocatechualdehyd; Resorcin einen bei 134 bis 135° schmelzenden, gut krystallisirenden Aldehyd; Guajacol-Vanillin neben einem isomeren Aldehyd, welcher flüchtiger ist als Vanillin; ferner sind bereits Hydrochinon, Orcin, Thymol, Eugenol und die beiden Naphtole untersucht worden. Salicylsäure selbst liess sich in p-Aldehydosalicylsäure,



$C^6H^3{-}COOH(1), {-}OH\ (2), {-}CHO\ (5)$ und o-Aldehydosalicylsäure, $C^6H^3{-}COOH(1), {-}OH\ (2), {-}CHO\ (3)$

umwandeln, während p-Oxybenzoësäure neben p-Oxybenzoëaldehyd eine o-Aldehydo-p-oxybenzoësäure,



$C^6H^3{-}COOH(1), {-}OH\ (4), {-}CHO\ (5\ \text{oder}\ 3)$ lieferte. Die einzelnen neuentdeckten Verbindungen sind im speciellen Theile beschrieben. Beim Erhitzen von alkalischen Phenolaten mit CCl^4 in verdünnt alkoholischer Lösung erhielten Reimer und Tiemann [1]) aromatische Säuren. Aus Phenol entstanden Salicylsäure und p-Oxybenzoësäure. Es ist bei beiden Synthesen gleichgiltig, ob man Kalium- oder Natriumphenolat anwendet. Die Kolbe'sche Synthese aromatischer Oxysäuren ist von R. Jhle [2]) zur Darstellung der Kresotinsäuren und von H. Ost [3]) zur Bildung von Phenoldicarbonsäure und Phenoltricarbonsäure verwerthet worden.

E. Erlenmeyer [4]) ist der Ansicht, dass sich Aldehyd und Essigsäure, welche bei der Oxydation von m-Sulfozimmtsäure und m-Sulfophenylpropionsäure mit Chromsäuremischung bilden aus Bruchstücken des Benzolkerns und nicht der Seitenketten entstehen, da er auch bei Oxydation von Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure Essigsäure erhalten habe.

Eduard Lippmann und Josef Hawliczek [5]) haben künstliches und natürliches **Bittermandelöl** mit einander verglichen und vollkommene Identität beider constatirt. Das künstliche Bittermandelöl war aus Toluol bereitet worden.

Wenn man Bittermandelöl nach den Angaben von Bertagnini [6])

und schlägt eine andere Nomenclatur dieser Aldehyde vor. Kolbe's Namen und Formeln der neu entdeckten Verbindungen sind bei den einzelnen Körper selbst angeführt.

1) Berl. Ber. **9**, 1285.

2) J. pr. Ch. **14**, 442.

3) J. pr. Ch. **14**, 93.

4) Berl. Ber. **9**, 273.

5) Wien. Ber. **74**, II, 171; Berl. Ber. **9**, 1461.

6) Ann. Ch. Ph. **79**, 259.

nitrirt, entsteht nach den Beobachtungen von Eduard Lippmann und Josef Hawliczek [1]) neben Nitrobenzoylwasserstoff, auch noch ein öliges nicht ohne Zersetzung (auch bei 6 Mm. Druck) siedendes Oel, das bei Oxydation mit Chromsäuremischung Salpetersäure und Benzoësäure liefert. Es ist isomer mit Nitrobenzoylwasserstoff, und E. L. und J. H. nehmen an, es sei constituirt nach der Formel $C^6H^5\text{-}CO\text{-}NO^2$.

Thiobenzaldehyd, C^6H^5CHS, hat H. Klinger [2]) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl gebildet. Es scheidet sich sofort in Form röthlicher Flocken aus. Durch Auflösen in Benzol oder Chloroform und Fällen mit Alkohol oder Aether kann derselbe rein erhalten werden. Erweicht bei 83 bis 85°; zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, löst sich sehr leicht in Benzol und Chloroform. Säurechloride polymerisiren ihn ähnlich wie den Thioacetaldehyd (siehe pag. 160 dieses Bandes). Es entsteht ein bei 225 bis 226° schmelzender, in glänzend weissen Nadeln krystallisirender Körper. Beim Erhitzen mit Kupfer liefert der Thiobenzaldehyd neben CuS Stilben.

Isotoluylaldehyd, $C^6H^4\langle^{CH^3}_{COH}$, aus Isotoluylchlorid durch Kochen mit Bleinitrat und Wasser erhalten, bildet eine farblose gegen 199° (nicht corr.) siedende Flüssigkeit von starkem Bittermandelölgeruch (Gundelach [3]). Bei der Oxydation liefert er zuerst Isotoluylsäure und später Isophtalsäure.

Salicylige Säure bildet sich nach K. Reimer [4]) bei Einwirkung von Chloroform auf Kalium- oder Natriumphenol (siehe pag. 268).

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Salicylaldehyd entstehen zwei isomere Mononitroderivate, die als Bariumsalze zu trennen sind. Das schwerer lösliche Ba-salz enthält 2 Mol., das leichter lösliche 6 Mol. H^2O. Beide krystallisiren in gelben Prismen. Das dem ersteren entsprechende Nitroderivat krystallisirt in gelben Prismen, Schmelzp. 105 bis 107°; das zweite in Nädelchen vom Schmp. 123 bis 125°. Die Kaliumsalze sind beide leicht löslich. Das bei Einw. von PCl^5 auf Salicylaldehyd entstehende Bichlorkresol (o-Oxybenzalchlorid) liefert mit alkoholischer Kalilauge wieder Salicylaldehyd. (G. Mazzara [5]).)

p-Oxybenzoëaldehyd, $C^6H^4\langle^{OH}_{CHO}$, ist von R. Bücking [6]) durch Erhitzen von anisyliger Säure mit conc. Salzsäure, von

1) Wien. Ber. **74**, II, 175; Berl. Ber. **9**, 1463.
2) Berl. Ber. **9**, 1895.
3) Compt. rend. **82**, 1445.
4) Berl. Ber. **9**, 423; Reiner und Tiemann, Berl. Ber. **9**, 824.
5) Gaz. ch. it. **6**, 460. Berl. Ber. **10**, 82.
6) Berl. Ber. **9**, 527.

Reimer und Tiemann aus Phenolalkali und Chloroform[1]) sowie aus p-Oxybenzoësäure, Kalilauge und Chloroform[2]) erhalten worden. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in feinen, strahlig gruppirten Nadeln, welche nach Bücking bei 111 bis 112°, nach Reimer und Tiemer bei 116° schmelzen. Er verbindet sich mit Natriumhydrosulfit zu einer in Wasser leicht löslichen Verbindung.

Terephtalsäure-Aldehyd, $C^6H^4{=}(CHO)^2$, hat E. Grimaux[3]) dargestellt, indem er p-Xylenchlorid, $C^6H^4(CH^2Cl)^2$ mit ungefähr dem 20fachen seines Gewichtes an Wasser und gleichem Gewicht Bleinitrat so lange kochte, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr entwichen.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen wurde das Product gereinigt. Das neue Aldehyd bildet feine, weisse, leichte Nadeln; Schmp. 114 bis 115°; löslich in Aether, sehr löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser (in ca. 60 Thln). Es löst sich in ungefähr dem 20fachen seines Gewichts einer Lösung von Natriumhydrosulfit und wird dieser Lösung durch Aether nicht entzogen. Cyankalium scheint es zu polymerisiren. Bei Oxydation liefert es Terephtalsäure. Isophtalsäure-Aldehyd scheint ein bei 88° schmelzender, in Nadeln krystallisirender, aus m-Xylenchlorid auf die gleiche Weise wie Terephtalsäure-Aldehyd aus Xylenchlorid entstehender Körper zu sein.

Benzolcarbonsäuren.

Allgemeines.

Eine **Synthese aromatischer Säuren** ist von W. Michler[4]) entdeckt worden. Derselbe hat durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethylanilin und Diäthylanilin und Zersetzung des Products mit Wasser die p-Dimethylamidobenzoësäure und p-Diäthylamidobenzoësäure erhalten (siehe diese). Bei Anwendung eines Ueberschusses von Dimethylanilin entsteht an Stelle der Säure ein Keton (siehe hierüber Artikel »Ketone der aromatischen Reihe«).

Ueber die **Oxydation der Acetamine** der aromatischen Reihe mittelst Kaliumpermanganat hat A. W. Hofmann[5]) eine Mitthei-

1) Berl. Ber. **9,** 825.
2) Berl. Ber. **9,** 1275.
3) Compt. rend. **83,** 826.
4) Berl. Ber. **9,** 400; 716; 1899; 1912.
5) Berl. Ber. **9,** 1299.

lung gemacht. Die Reaction verläuft in den beiden bisher genauer untersuchten Fällen in der Weise, dass die als Seitenketten vorhandenen Methylgruppen in COOH verwandelt werden. Eine Schwierigkeit, welche diesen Oxydationsversuchen anhaftet ist diese, dass in der Regel eine erhebliche Menge der Substanz vollständig verbrannt wird, so dass man verhältnissmässig geringe Ausbeuten erhält. Die Versuche erstreckten sich zunächst auf die Oxydation von Acetxylidid, welche Acetamidophtalsäure lieferte, auf Acet-p-toluidin, das Acet-p-amidobenzoësäure gab. Ob bei diesen Reactionen die durch die Theorie angedeuteten anderweitigen Oxydationsproducte, also aus Acetxylidid die Acetamidotoluylsäure, die Amidotoluylsäure und die Amidophtalsäure entstehen, ist noch nicht sicher festgestellt, aber wahrscheinlich gemacht. Auch das Acetderivat des Mesidins lässt sich oxydiren. Versuche mit Aethenyltoluylendiamin, mit den Phtalsäurederivaten des Toluidins, den Sulfoharnstoffen und Senfölen die ähnliche Resultate versprechen wie die Oxydation der Acetamine sind im Gange. Bezüglich der Details der bereits erhaltenen Resultate vergl. Amidobenzoësäure und Amidophtalsäure.

Einbasische Säuren.

Dimethylbenzamid, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}N(CH^3)^2$, aus Benzoylchlorid und Dimethylamin bildet, nach F. Hallmann [1]), starke, in Wasser leicht lösliche Krystalle vom Schmp. 41 bis 42° und dem Sdp. 255 bis 257° (uncorr.). In nicht ganz reinem Zustand einmal geschmolzen, bleibt es zuweilen wochenlang flüssig und erstarrt dann von selbst durch die ganze Masse. Mit Salzsäure auf 200° erhitzt, zerfällt es ganz glatt in salzsaures Dimethylamin und Benzoësäure. Werden gleiche Volumen flüssiges Chlorkohlenoxyd und Dimethylbenzamid gemischt und einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Röhre sich selbst überlassen, so erstarrt die ganze Masse zu einer harten, weissen Krystallmasse. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht CO^2. Das Phosgen ist völlig verschwunden. Es hat sich ein durch Wasser leicht in Salzsäure und Dimethylbenzamid zersetzbarer Körper $C^6H^5\text{-}CCl^2\text{-}N(CH^3)^2$ gebildet. Derselbe raucht an der Luft und schmilzt bei 36°. Chlorkohlenoxyd hat also hier auf Dimethylbenzamid ähnlich gewirkt, wie PCl^5 auf Amide überhaupt einwirkt [2]).
Diäthylbenzamid, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}N(C^2H^5)^2$, aus Diäthylamin und Benzoylchlorid, bildet ein farbloses, bei 268 bis 270° (uncorr. 280 bis

1) Berl. Ber. 9, 846. 2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 201 und ff.

282° corr.) siedendes Oel, das mit Wasser nicht mischbar ist; in wässriger Salzsäure löst es sich, wird aber durch Wasserzusatz wieder gefällt.

Aethylidendibenzamid, $CH^3_CH\langle{}^{NH_CO_C^6H^5}_{NH_CO_C^6H^5}$ [1]), haben E. Hepp und G. Spiess [2]) durch Einwirkung von Paraldehyd und conc. Schwefelsäure auf Benzonitril und nachheriges Verdünnen mit Wasser erhalten. Schmp. fanden sie bei 204° [3]). Ein Trichloräthylidendibenzamid $CCl^3_CH\langle{}^{NH_CO_C^6H^5}_{NH_CO_C^6H^5}$ entsteht aus Chloral und Benzonitril und ein Methylendibenzamid, $CH^2\langle{}^{NH_CO_C^6H^5}_{NH_CO_C^6H^5}$ aus Methylal und Benzonitril. In beiden Fällen wird die Reaction durch die Gegenwart der conc. Schwefelsäure und nachheriges Verdünnen mit Wasser zu Stande gebracht. Trichloräthylidendibenzamid bildet wawellitartig gruppirte Nadeln; Schmp. 257°; Methylendibenzamid verfilzte Nadeln; Schmp. 212°.

Dibenzamid [4]), ${}^{C^6H^5CO}_{C^6H^5CO}\rangle NH$ [4]) haben L. Barth und C. Senhofer [5]) bei Einwirkung eines Gemisches von Vitriolöl und Phosphorsäure-Anhydrid auf Cyanphenyl und nachheriges Vermischen der ganzen Masse mit Wasser erhalten. Es schmilzt bei 144° [6]). L. B. und C. S. stellten die Natriumverbindung $(C^6H^5CO)^2NNa$, flimmernde Blättchen, Silberverbindung $(C^6H^5CO)^2NAg$, gelblicher, krystallinischer Niederschlag, ferner Hg, Zn, Pb und Cu-verbindung dar.

Amylanhydrobenzoyldiamidobenzoljodhydrat,
$C^6H^4\langle{}^{N}_{N(C^5H^{11})}\rangle C_C^6H^5\ HJ$, entsteht nach Sennewald [7]) beim Erhitzen von Anhydrobenzoyldiamidobenzol mit Jodamyl (aus gewöhnlichem Amylalkohol) in Röhren auf 180° während drei Stunden. Der theilweise feste Röhreninhalt wird mit Wasser behandelt, welches das gewünschte Jodid auflöst und eine dunkle, in Blättern kry-

1) Nencki (Jahresb. f. r. Ch. 1874, 387); siehe über ähnliche Verbindungen auch Bischoff (Jahresber. f. r. Ch. 1874, 247).

2) Berl. Ber. **9**, 1424.

3) Nencki (l. c.) gibt den Schmp. 188° an. Eine weitere Darstellungsmethode dieses Körpers rührt von Limpricht her (Ann. Ch. Ph. **99**). L. liess Benzoylchlorid auf Aldehydammoniak einwirken.

4) Baumert und Landolt (Ann. Ch. Ph. 111, 1); Krystallform des Dibenzamids, Pogg. Ann. **110**, 107.

5) Wien. Ber. **73**, II, 681; Berl. Ber. **9**, 975; 1073.

6) B. und L. fanden den Schmp. 138°, Schäfer (Jahresb. f. r. Ch. 1873, 298) an einer Verbindung $(C^6H^5CO)^2NH + 2H^2O$ bei 99°.

7) Berl. Ber. **9**, 775.

stallisirende, noch nicht untersuchte Verbindung zurücklässt. Aus der Lösung des Jodids wird durch Na^2CO^3 die Base gefällt. Aus Alkohol krystallisirt die Base $C^6H^4\langle{}^{N}_{N(C^5H^{11})}\rangle C_C^6H^5$ in mikroskopischen, rhombischen Tafeln, Schmp. 270°. Jodhydrat, hellgelbe, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln, von ungemein bitterem Geschmack. Chlorhydrat und Nitrat, lange, farblose, in Wasser leicht, Sulfat, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Aethylanhydrobenzoyldiamidobenzol, $C^6H^4\langle{}^{N}_{N(C^2H^5)}\rangle C_C^6H^5$, entsteht analog der Amylverbindung, neben einer andern Substanz. Chlorhydrat und basisches Sulfat sind in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Ein Doppelsalz von benzoësaurem und **p-nitrobenzoësaurem Barium,** $\left.{}^{C^7H^5O^2}_{C^7H^4(NO^2)O^2}\right\rangle Ba$, krystallisirt nach H. Salkowski[1]), wenn man abgewogene Mengen beider Säuren mit Wasser und $BaCO^3$ absättigt und die erhaltene Lösung vorsichtig abdampft oder freiwillig verdunsten lässt. Das Salz bildet grosse, farblose, gelbliche oder schwach bräunliche Drusen linsenförmiger Krystallaggregate. Es ist wasserfrei. Die daraus abgeschiedene Säure schmilzt bei 192°. Bei Anwendung einer durch Oxydation von p-Nitrotoluol dargestellten p-Nitrobenzoësäure zu diesen Versuchen beobachtete H. S. das Auftreten einer aus schmalen, federfahnenartig zusammengesetzten Blättchen bestehenden Krystallisation eines Bariumsalzes, das ein saures Salz der Formel $(C^7H^4(NO^2)O^2)^2Ba + C^7H^5(NO^2)O^2$ zu sein scheint.

F. Fittica[2]) hat seine Publicationen über Nitrobenzoësäuren[3]) fortgesetzt.

Eine Bildung von m-Nitrobenzoësäureäther hat F. Fittica[4]) auf folgende Weise bewerkstelligt. Die Auflösung von 1 Mol. Benzoësäure in wasser- und alkoholfreiem Aether wurde mit 1 Mol. Aethylnitrat gemischt in concentrirte, aber nicht rauchende Schwefelsäure fliessen gelassen, wobei Sorge getragen wurde, dass die Temperatur der Mischung nicht über 75° stieg. Nach beendigter Einwirkung wurde die Masse in Wasser gegossen und das obenaufschwimmende Oel zuerst vom Aether befreit, dann sorgfältig mit kohlensaurem Natrium und später mit warmem Wasser gewaschen; hierauf einmal mit Wasserdämpfen destillirt und schliesslich nach dem Trocknen rectificirt. Während der Destillation mit Wasserdämpfen schieden sich im Kühler Krystalle von m-Nitrobenzoësäureäther (Schmp. 41°) ab. Das getrocknete Oel gab bei der Rectification

---

1) Berl. Ber. 9, 24.
2) Berl. Ber. 9, 788.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 297; 368.
4) Berl. Ber. 9, 794.

erhebliche Mengen von Benzoësäureäther und ein bei 270 bis 280° siedendes Liquidum, das beim Verseifen mit Kalilauge ein Gemisch von benzoësaurem und nitrobenzoësaurem Kalium, wie es scheint aus gleichviel Mol. beider bestehend, gab. Das Säuregemisch schmolz bei 136 bis 187° und konnte durch $BaCO^3$ in Benzoësäure und Nitrobenzoësäure (Schmp. 128 bis 130°) zerlegt werden.

Beim Nitriren von Benzanilid entstehen o-, m- und p-**Nitrobenzanilid.** Die m-Verbindung schmilzt bei 141°, ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in Chloroform leicht löslich. Gibt bei Behandlung mit Natronlauge bei 180° schmelzendes Nitranilin. (L. Mears[1].) m-Amidobenzanilid hat Sennewald[2]) aus der entsprechenden Nitroverbindung dargestellt. Es schmilzt bei 250° (?), ist fast unlöslich in kaltem Chloroform; bildet farblose, rhombische Prismen. Chlorhydrat, lange, farblose Nadeln, leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem löslich, gibt leicht HCl ab. Nitrat, lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Sulfat, lange farblose Nadeln, auch in heissem Wasser schwer löslich. Aehnlich wie beim Nitriren des Benzanilids entstehen auch aus Acetanilid mehrere Isomere. (W. Grethen[3].) Neben p-Nitracetanilid bildet sich nämlich auch noch die o-Verbindung, welche beim Verdünnen der rohen Nitrationsmasse mit Wasser gelöst bleibt, und der verdünnten Salpetersäure durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden kann.

Nach J. J. van Renesse[4]) reagirt alkoholische Lösung von Cyankalium sowohl auf *α*- wie auf **β-Bromnitrobenzoësäure.**

Acet-p-amidobenzoësäure, $C^6H^4\langle{COOH \atop NH_COCH^3}$, hat A. W. Hofmann[5]) durch Oxydation von Acet-p-toluidid (Schmp. 145°) mittelst Kaliumpermanganat erhalten. Die Verbindung ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; krystallisirt in schönen Nadeln; Schmp. 250°, wobei partielle Zersetzung eintritt. Das Silbersalz der Säure, $C^6H^4{COOAg \atop NHCOCH^3}$, aus Ammoniumsalz und $AgNO^3$, krystallisirt aus Wasser oft in zolllangen, feinen Nadeln. Die Acetylgruppe lässt sich der Säure durch Kochen mit Salzsäure leicht entziehen. Es entsteht dann die bei 186 bis 187° schmelzende p-Amidobenzoësäure.

p-Dimethylamidobenzoësäure, $C^6H^4\langle{N(CH^3)^2 \atop COOH}$, (siehe

1) Berl. Ber. **9**, 774.
2) Berl. Ber. **9**, 775.
3) Berl. Ber. **9**, 775.
4) Berl. Ber. **9**, 1453.
5) Berl. Ber. **9**, 1302.

pag. 270), erhielt W. Michler[1]) sowohl aus p-Amidobenzoësäure durch Erhitzen derselben mit Kalihydrat und Jodmethyl als auch synthetisch auf folgende Weise: Chlorkohlenoxyd wurde in einer Röhre mittelst einer Kältemischung condensirt und in die Flüssigkeit Dimethylanilin eingetragen, so dass erstere noch im Ueberschuss vorhanden war. Hierauf wurde das Rohr zugeschmolzen und etwa eine Stunde lang auf 50° C. erwärmt. Die Reaction geht übrigens, wenn auch langsam, in der Kälte vor sich. Nach dem Oeffnen der Röhre, deren Inhalt eine blau gefärbte, von Krystallen durchzogene Masse darstellte, wurde das überschüssige $COCl^2$ durch trockene Kohlensäure abgetrieben und die Masse alsdann mit Wasser behandelt, wobei sich ein fester, mit einem blauen Farbstoff behafteter Körper ausschied. Durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Alkohol und Abgiessen zwischen Papier wurde der blaue Farbstoff beseitigt und der Rückstand alsdann durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Die Dimethylamidobenzoësäure bildet, so erhalten, breite, kurze, farblose Nadeln; Schmp. 235°; löst sich sowohl in Säuren, als in Basen.

p-Diäthylamidobenzoësäure, $C^6H^4\langle{}^{N(C^2H^5)^2}_{COOH}$, (siehe pag. 270) haben W. Michler und A. Gradmann[2]) aus p-Amidobenzoësäure, KOH und C^2H^5J, sowie aus Diäthylanilin und $COCl^2$ (siehe oben) erhalten. Sie bildet aus Alkohol krystallisirt kleine, gelbliche Blättchen; Schmp. 188°. Silbersalz, weisser Niederschlag. Chloroplatinat, $(C^7H^5ON(C^2H^5)^2HCl)^2PtCl^4$, hübsche, rothe Kryställchen.

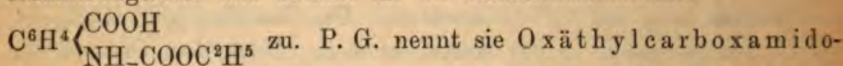
Mit dem Namen Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure bezeichnet Peter Griess[3]) nunmehr die bei Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure entstehende Verbindung[4]) $C^{10}H^{12}N^2O^3$, deren Constitution durch die Formel

$$C^6H^4\langle{}^{COOH}_{NH-C\langle{}^{NH}_{OC^2H^5}}$$

ausgedrückt wird. Behandelt man diese Verbindung in verdünnter Salzsäure gelöst mit salpetriger Säure, so wird sie unter lebhafter Stickgasentwicklung in eine neue Säure übergeführt, die sich nach einiger Zeit in zarten, weissen, glänzenden Blättchen ausscheidet. Einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich ist, liefert sie vollkommen rein. Die gleiche Säure entsteht auch, wenn Amidobenzoësäure (2 Mol.) mit Chlorkohlensäureäther (1 Mol.) zusammen gelinde erhitzt werden. Es tritt hiebei sofort eine heftige Reaction ein, nach deren Beendigung

1) Berl. Ber. 9, 400.
2) Berl. Ber. 9, 1912.
3) Berl. Ber. 9, 796.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 217.

man eine weisse Masse erhält, die vollständig aus einem Gemisch der neuen Säure mit salzsaurer Amidobenzoësäure besteht. Durch Auslaugen mit lauwarmem Wasser kann letztere leicht entfernt werden. Die rückständige neue Säure, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, ist vollkommen rein. Sie ist der Formel $C^{10}H^{11}NO^4$ entsprechend zusammengesetzt und kommt ihr die Constitutionsformel



$C^6H^4\langle{}^{COOH}_{NH\text{-}COOC^2H^5}$ zu. P. G. nennt sie Oxäthylcarboxamidobenzoësäure. Von Alkohol und Aether wird die Säure in fast allen Verhältnissen aufgenommen. Schmp. 189°. Bariumsalz, $(C^{10}H^{10}NO^4)^2Ba+2H^2O$, wird durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Barium erhalten. Bildet weisse, undeutliche Blättchen oder Warzen. Silbersalz, $C^{10}H^{10}NO^4Ag$, aus der ammoniakalischen Lösung der Säure und Silbernitrat als weisser, aus warzigen Krystallen bestehender Niederschlag gefällt. Durch Kochen mit Barytwasser wird die Säure gespalten in Amidobenzoësäure, Alkohol und CO^2.

o-Diazobenzoësäure verbindet sich nach P. Griess[1]) sowohl mit 1 Mol. HNO^3 zu $C^7H^4N^2O^2$ HNO^3 als auch mit ½ Mol. zu $2(C^7H^4N^2O^2)\cdot HNO^3$. Die letztere Verbindung entsteht aus der ersteren, wenn man diese in Wasser löst und dann mit Alkohol-Aether fällt und diese Operation mehrmals wiederholt. Die letztere Verbindung hatte P. Gr. bereits früher (Ann. Ch. Ph. **117**) beschrieben. Die m-Diazobenzoësäure gibt mit 1 Mol. Schwefelsäure eine Verbindung und mit ⅖ Mol. H^2SO^4. Die Formeln sind: $C^7H^4N^2O^4$ H^2SO^4 und $5(C^7H^4N^2O^2)\cdot 2H^2SO^4$. Die letztere entsteht aus der ersteren, ähnlich wie das Halbnitrat der o-Diazobenzoësäure. Die Existenz dieser Verbindung führt P. G. als Beweis gegen die Richtigkeit von Kekulè's Ansicht über die Constitution der Diazoverbindungen an. Bezüglich des Näheren siehe Abhandlung.

Hydrodiazobenzoësäure, $C^7H^8N^2O^2$, nennt P. Griess eine Verbindung, welche zu m-Diazobenzoësäure in derselben Beziehung steht wie das Phenylhydrazin zum Diazobenzol. Dieselbe entsteht aus dem Kaliumsalz der Diazobenzoësulfosäure, $C^7H^4N^2O^2\cdot KHSO^3$, das durch Einwirkung von neutralem, schwefligsaurem Kalium auf fein zerriebene m-Diazobenzoësäure dargestellt wird, durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure. Die Hydrodiazobenzoësäure krystallisirt je nach Umständen, entweder in schwach gelblich gefärbten, dünnen, elliptischen oder auch in schlecht ausgebildeten, 3- bis 6seitigen Blättchen. Sie ist geschmack- und geruchlos; Schmp. 186°, wobei Aufschäumen und Zersetzung eintritt. Sie rea-

1) Berl. Ber. **9**, 1653.

girt stark sauer. Chlorhydrat, $C^7H^8N^2O^2$ HCl, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich; bildet Nadeln oder Blättchen. Bariumsalz, $(C^7H^8N^2O^2)^2Ba+4H^2O$, aus Säure und $BaCO^3$, krystallisirt in kleinen, sehr leicht löslichen Warzen. Salpetrige Säure verwandelt die Hydrodiazobenzoësäure in Diazobenzoësäureimid, $C^7H^5N^3O^2$. Lässt man salpetersaures Diazobenzol auf Hydrodiazobenzoësäure einwirken, so entsteht Diazobenzoësäureimid neben Diazobenzolimid, Anilin und Amidobenzoësäure. Dieselben Substanzen entstehen aber auch bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf salpetersaure Diazobenzoësäure. Nach der Auffassung der Constitution des Phenylhydrazins nach E. Fischer käme der Hydrodiazobenzoësäure die Formel $C^6H^4\langle{}^{COOH}_{NH_NH^2}$ zu. Einfach kann man die Hydrodiazobenzoësäure auch darstellen, indem man diazobenzoësulfonsaures Kalium mit Zink und Essigsäure behandelt; es geht dieses Salz dann über in hydrodiazobenzoësulfosaures Kalium, $C^7H^6N^2KHSO^3$, das in Lösung bleibt und daraus, nach dem Ausfällen des Zinks mit H^2S in kleinen, in heissem Wasser ziemlich leicht löslichen Warzen krystallisirt. Kocht man dieses neue Kaliumsalz mit Salzsäure so spaltet sich H^2SO^4 ab und es bildet sich Hydrodiazobenzoësäure. Kocht man das Kaliumsalz dagegen mit starker Kalilauge, so bilden sich Stickstoff, schweflige Säure und Benzoësäure.

Sulfo-p-chlorbenzoësäure entsteht augenscheinlich in zwei Modificationen bei Einwirkung wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure auf p-Chlorbenzoësäure. Aus dem schwerer löslichen Bariumsalze des Säuregemischs wurde die freie Säure abgeschieden. Sie krystallisirt aus Wasser mit $3H^2O$ in weissen Nadeln, zersetzt sich beim Erhitzen indem p-Chlorbenzoësäure sublimirt. Neutrales Kaliumsalz, quarzähnliche Krystalle. Saures Kaliumsalz, feine Nadeln. Saures Natriumsalz $+2H^2O$, feine, büschelförmig vereinigte Nadeln. Neutr. Bariumsalz $+3H^2O$, Tafeln. Neutr. Magnesiumsalz $+6H^2O$, büschelförmig verästelte Nadeln. Neutr. Kupfersalz $+6H^2O$, lange, blaue, schnell verwitternde Nadeln. Neutr. Zinksalz $+4H^2O$, lange, glänzende Nadeln. Neutr. Bleisalz $+4H^2O$, rhombisch begrenzte Tafeln. Neutr. Silbersalz $+1H^2O$, glänzende, zugespitzte Blättchen. Versuche, die Säure durch Natriumamalgam zu entchloren, gaben kein sicheres Resultat. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Kalihydrat wurde gleichfalls nichts Bestimmtes erreicht, da das Salz erst bei sehr hoher Temperatur zersetzt wird. Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat gab Benzoësäure, Isophtal- und Terephtalsäure. Beim Mischen des Kaliumsalzes der Sulfo-p-chlorbenzoësäure mit PCl^5 findet Erwärmung

statt. Es entsteht wahrscheinlich ein Gemenge der beiden Monochloride, ähnlich wie bei der Sulfo-p-brombenzoësäure (s. unten). Das Chlorid (Gemenge) krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, deren Schmelzpunkt nicht constant ist. Aus diesem Chlorid wurde der Aethyläther und das Ammoniumsalz der Amidosäure dargestellt. Beide Derivate krystallisiren gut, zeigen aber keinen constanten Schmelzpunkt, weil sie offenbar Gemenge isomerer Stoffe sind. (C. Böttinger und Th. Cöllen[1].)

C. Böttinger[2]) machte einige vorläufige Mittheilungen über Sulfo-p-brombenzoësäure. Beim Schmelzen von deren Kaliumsalz mit ameisensaurem Natrium entsteht vielleicht eine Tricarbonsäure. C. B. konnte Benzoësäure, Isophtalsäure und Terephtalsäure nachweisen. Beim Schmelzen mit KOH liefert die Sulfo-p-brombenzoësäure eine bei 232 bis 233° schmelzende Dioxybenzoësäure, welche C. B. für identisch hält mit der von Barth und Senhofer[3]) aus Disulfobenzoësäure auf gleiche Weise gebildeten Säure. Versuche, diese Dioxybenzoësäure in ein Dioxybenzol zu verwandeln, gaben kein entscheidendes Resultat. C. B. glaubt jedoch, dass Brenzcatechin entstehe. Dass bei Sulfurirung der p-Brombenzoësäure zwei isomere Sulfosäuren entstehen, hatte C. B. schon früher angegeben; jetzt beschreibt er die Trennung der beiden Säuren. Bei Gelegenheit dieser Mittheilung zeigt C. B. an, dass er glaube, aus Resorcin nach Kolbe's Verfahren eine Carbonsäure dargestellt zu haben. Mit dem Chlorid der Sulfo-p-brombenzoësäure in alkoholischer Lösung brachte C. B. Zinkstaub zusammen. Er glaubt, dass hierbei eine Einwirkung im Sinne der Zincke'schen Reaction stattfinde.

Später zeigt C. B.[4]), dass bei Einwirkung von PCl^5 auf Sulfo-p-brombenzoësäure je nach den Temperaturbedingungen zwei verschiedene Monochloride gebildet werden. α-Chlorid, Schmp. 176°, reagirt sauer; α-Aethyläther, Schmp. ca 165°, reagirt sauer. α-Amidammoniumsalz, Schmp. 204°; Lösung liefert auf Zusatz von Säuren eine Fällung von α-Amidsäure, Schmp. 252 bis 254°; Nadeln, löslich in NH^3, in dieser Lösung mit $CuSO^4$ Niederschlag gebend. β-Chlorid, Schmp. 108°, reagirt sauer; β-Aethyläther, Schmp. 90 bis 90,5°, Blättchen, unzersetzt sublimirbar, in conc. Natronlauge und in NH^3 löslich; β-Amidammoniumsalz, Schmp. 125 bis 126°, haarfeine Nadeln oder aus Alkohol derbe Nadeln; β-Amidsäure, zu Drusen gehäufte Nadeln, Schmp. 229 bis 230°. In einer dritten Mittheilung[5]), in welcher übrigens, wie es scheint, die Existenz des sog. β-Chlorids

1) Berl. Ber. **9,** 758; 1247.
2) Berl. Ber. **9,** 802.
3) Ann. Ch. Ph. **159,** 217; **164,** 109.
4) Berl. Ber. **9,** 1251.
5) Berl. Ber. **9,** 1782.

wieder als fraglich hingestellt wird, beschreibt C. B. die Reduction des »Rohchlorids« durch Zinkstaub. Es ist aus der Mittheilung nicht recht klar zu sehen, wie die Trennung der einzelnen Producte bewerkstelligt wurde. Es wurden folgende Verbindungen isolirt: Sulfin-p-brombenzoësäure, Brombenzaldehydosulfinsäure (Producte der kurzdauernden Einwirkung von Zinkstaub), Hydrosulfobrombenzaldehyd, Hydrosulfobrombenzoësäure, Sulfo-p-brombenzoësäure und in einem Falle ein öliger nicht analysirter Körper. Die letzten drei untersuchten Verbindungen entstanden bei längerer Dauer der Einwirkung des Zinkstaubs. — Sulfin-p-brombenzoësäure, $C^6H^3Br\begin{cases}SO^2H\\CO^2H\end{cases}$, krystallisirt in kleinen, spröden, farblosen Nadeln, welche sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter lösen. Man erhielt sie am schönsten, wenn man der wässerigen Lösung etwas Salzsäure oder Schwefelsäure beifügt. Sie bildet alsdann halbzöllige, ziemlich dicke, ausserordentlich spröde, wasserfreie Nadeln. Erhitzt man die Säure längere Zeit auf 238 bis 239°, so zersetzt sie sich unter Bildung von wenig p-Brombenzoësäure; dabei tritt Schwärzung ein; erhitzt man sie rasch, so erfolgt die Zersetzung erst bei 245 bis 248°. Das neutrale Bariumsalz, $C^6H^3Br\begin{cases}SO^2\\CO^2\end{cases}Ba$, löst sich sehr leicht in Wasser, bildet kleine Nadeln. Versetzt man die heisse, verdünnte Lösung des neutralen Bariumsalzes mit einer kleinen Menge Salzsäure, so erfolgt nach einiger Zeit die Abscheidung langer Nadeln des sauren Bariumsalzes, $C^6H^3Br\begin{cases}SO^2ba\\CO^2H\end{cases} + H^2O$. Das neutrale Caliumsalz wurde nicht rein gewonnen, weil es zu leicht löslich ist. Das saure Calciumsalz $+ 4H^2O$ (auf ein ca) bildet Nadeln. — Brombenzaldehydosulfinsäure, $C^6H^3Br\begin{cases}SO^2H\\CHO\end{cases}$, entsteht in sehr untergeordneter Menge neben der eben beschriebenen Säure. Sie scheint mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein. Aus der heissen, etwas verdünnten Lösung des reinen Natriumsalzes krystallisirt sie nach Zusatz von etwas Salzsäure, in farblosen, sehr langen, breiten Spiessen; Schmp. 131°. Von einer warmen, concentrirten Lösung von Natriumbisulfit wird sie leicht aufgenommen; beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung lange Nadeln eines bei 78° schmelzenden Salzes aus. Das neutrale Bariumsalz, $C^6H^3Br\begin{cases}SO^2ba\\CHO\end{cases} + 2\frac{1}{2}H^2O$, bildet grosse, durchsichtige, prismatische Krystalle, die rasch zu einem krystallinischen Pulver zerfallen. Bezüglich der wenig scharf charakterisirten Hydrosulfobrom-

benzoësäure, $C^6H^3Br\langle{SH \atop CO^2H}$, und des Hydrosulfobrombenzaldehyds, $C^6H^3Br\langle{SH \atop CHO}$, sei auf die Abhandlung verwiesen; ebenso bezüglich der Notiz über die Reduction der Chloride durch Natriumamalgam am Schlusse der Abhandlung.

Thiobenzoësäurephenyläther, $C^6H^5COSC^6H^5$, entsteht quantitativ beim Erhitzen gleicher Mol. C^6H^5COCl und C^6H^5SH am aufsteigenden Kühler oder beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120°. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 56°. (R. Schiller u. R. Otto[1].) (Michler[2]) hatte angegeben, dass bei dieser Reaction nur Phenylsulfid entstände.) Krystallisirt aus Alkohol oder Benzol. Zerfällt bei Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasser in Benzoësäure, Benzolsulfonchlorür, Benzolsulfonsäure und Salzsäure, bei Abwesenheit von Wasser in Chlorbenzoyl, Chlorschwefel und verschiedene Chlorbenzole, von denen p-Chlorbenzol constatirt wurde.

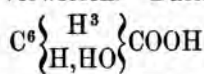
p-Thiobenzoësäuretoluyläther aus C^6H^5COCl und p-Toluolsulfhydrat durch Erhitzen am Rückflusskühler. Er krystallisirt aus Alkohol in wasserhellen, glasglänzenden Säulen, schmilzt bei 75°, löst sich in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff reichlich, während er in Wasser unlöslich ist. (R. Schiller und R. Otto[3].)

Brom-p-toluylsäure, Schmp. 204, hat Alexis Brückner[4]) durch Einwirkung überschüssigen Broms auf p-Toluylsäure in der Kälte erhalten.

Einbasische Oxysäuren.

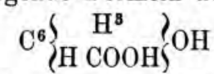
Monoxysäuren.

Auf eine Abhandlung von H. Kolbe[5]) »über die chemische Constitution des Benzols, Phenols und einiger Derivate derselben« sei verwiesen. Darin sind folgende Formeln aufgestellt:



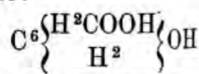
$C^6\left\{{H^3 \atop H,HO}\right\}COOH$

Oxybenzoësäure



$C^6\left\{{H^3 \atop H\ COOH}\right\}OH$

Salicylsäure



$C^6\left\{{H^2COOH \atop H^2}\right\}OH$

p-Oxybenzoësäure.

Salicylsäure und p-Oxybenzoësäure bilden sich beim Erhitzen von Kalium- oder Natriumphenol mit Chlorkohlenstoff, CCl^4,

1) Berl. Ber. **9,** 1634.
2) Ann. Ch. **176,** 177.
3) Berl. Ber. **9,** 1636.
4) Berl. Ber. **9,** 407; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 392.
5) J. pr. Ch. **14,** 347.

in verdünnt alkoholischer Lösung. (K. Reimer und F. Tiemann [1]).) Ueber die Bildung von Salicylsäure aus p-Oxybenzoësäure berichtet H. Kupferberg [2]). 39,5 Gr. neutrales p-oxybenzoësaures Natrium wurden im Kohlensäurestrom etwa 6 Stunden lang im Metallbad auf 280 bis 285° erhitzt. Es hatten sich gebildet: 13 Gr. Phenol und 12,5 Gr. Säure (mit 56% Salicylsäure). Bei höherer Temperatur entstand weniger Salicylsäure. B. Kohlmann [3]) empfiehlt als passendes Lösungsmittel für Salicylsäure, eine Lösung von essigsaurem Ammonium. Sättigt man 24 Theile officinelle Ammoniaklösung mit 16 Theilen officineller, verdünnter Essigsäure, so lösen sich in der Flüssigkeit 10 Theile Salicylsäure auf.

Die Literatur (in chemischen Journalen) über die practische Verwendung der Salicylsäure als Heilmittel, ist durch folgende Aufsätze vermehrt worden. H. Kolbe, chemische Winke für practische Verwendungen der Salicylsäure [4]). Feser und Friedberger, Versuche über die Wirkungen der Salicylsäure [5]), und Aug. Vogel, zur Kenntniss der Salicylsäure [6]). Zur Erkennung der Reinheit der Salicylsäure schlägt Kolbe vor [7]), die Probe in Alkohol zu lösen und diese Lösung auf einem Uhrglase verdunsten zu lassen. Es müssen weisse Krystalle bleiben. Bleibt ein gelblicher Rückstand, so ist die Salicylsäure für den innerlichen Gebrauch zu verwerfen. Nach Versuchen von Binz [8]) hat Kohlensäure die Fähigkeit, aus einer Lösung von salicylsaurem Natrium Salicylsäure frei zu machen. Verhalten der Salicylsäure gegen $SbCl^5$, sowie Bildung von Mono- und Dichlorsalicylsäure siehe pag. 107.

Salicylsäureäthyläther hat Ch. Göttig [9]) durch Einleiten von HClgas in eine alkoholische Lösung von Salicylsäure und nachherigem Zusatz von Wasser, Trocknen des sich ausscheidenden Oels mit K^2CO^3 und Destilliren desselben gewonnen. Sdp. 226 bis 228°. Wird das Kaliumsalz dieses Aethers mit Jodäthyl erhitzt oder wird Salicylsäure selbst mit Kalihydrat und Jodäthyl im geeigneten Verhältniss auf 160° oder längere Zeit im Wasserbad erhitzt, so entsteht der Aethylsalicylsäureäthyläther, $C^6H^4\langle{}^{OC^2H^5}_{COOC^2H^5}$. Derselbe bildet eine farblose Flüssigkeit; spec. Gew. 1,1005, Geruch nach Wintergrünol, neutral, in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich; bei —18° nicht fest.

Oxybenzoësäure, Verhalten gegen $SbCl^5$ siehe p. 107.

1) Berl. Ber. **8**, 1285.
2) J. pr. Ch. **13**, 103.
3) J. pr. Ch. **14**, 286.
4) J. pr. Ch. **13**, 106.
5) N. Rep. Ph. **25**, 148; 167.
6) N. Rep. Ph. **25**, 178.
7) J. pr. Ch. **14**, 143.
8) N. Rep. Ph. **25**, 205.
9) Berl. Ber. **9**, 1473.

Oxybenzoëdiazobenzoësäure, $\underset{COOH}{C^6H^4}-N=N-\underset{COOH}{C^6H^3OH}$, von Griess [1]) durch Einwirkung von schwefelsaurer Diazobenzoësäure in Wasser gelöst auf eine Lösung von Oxybenzoësäure in Kalilauge auf Zusatz von HCl erhalten. Oxybenzoëbidiazobenzoësäure,

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ C^6H^4-N=N \\ C^6H^4-N=N \\ | \\ COOH \end{matrix}\rangle C^6H^2OH-COOH,$$

aus der alkalischen Lösung der vorigen durch Einwirkung von schwefelsaurer Diazobenzoësäure.

Bildung von **Mono- und Dichlor-p-oxybenzoësäure** siehe pag. 107.

Eine **Hydroxybenzoësäure,** $C^6H^8O^3$, isomer mit der Pyrotritarsäure und Uvinsäure [2]) haben O. Emmerling und A. Oppenheim [3]), durch Oxydation der Oxyuvitinsäure [4]) mittelst Chromsäuremischung oder besser mittelst Kaliumpermanganat erhalten. Sie schmilzt bei 274,5° (corr.) und liefert beim Schmelzen mit KOH Benzoësäure.

p- und o-Aldehydosalicylsäure, $C^6H^3\begin{cases}COOH(1)\\OH\ (2)\\CHO\ (5)\end{cases}$, s. pag. 268, (nach Reimer und Tiemann [5])) p-Formylsalicylsäure und Formylsalicylsäure, $C^6\left\{\begin{matrix}H^3\\COH\\COOH\end{matrix}\right\}OH$, (nach Kolbe [6])) bilden sich neben einander, wenn 14 Theile reiner Salicylsäure mit 25 Theilen festen Natronhydrats, in der doppelten Gewichtsmenge Wasser gelöst mit 15 Theilen Chloroform 5 bis 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht werden. Man löst das Reactionsprodukt in der 6- bis 8fachen Gewichtsmenge Wasser und fügt Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu. Es entsteht ein gelber Niederschlag. Das Ganze wird dann wiederholt mit Aether geschüttelt, welche die Fällung sofort löst. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt, concentrirt und mit Natriumhydrosulfitlösung geschüttelt. Die so erhaltene wässerige Lösung wird alsdann mit Schwefelsäure angesäuert und gekocht. Es bildet sich ein krystallinischer Niederschlag der ersten Säure; in der Lösung bleibt die isomere Säure und diese wird der Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen, der sie

---

1) Berl. Ber. **9**, 629.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 218.
3) Berl. Ber. **9**, 326.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 402.
5) Berl. Ber. **9**, 1268.
6) J. pr. Ch. **14**, 333.

dann beim Verdunsten krystallinisch zurücklässt. Die in Wasser schwer lösliche Säure ist die p-Säure, die in Wasser lösliche die entsprechende o-Säure. p-Säure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, feinen Nadeln; Schmp. 248 bis 249° (uncorr.); ist in kaltem Wasser und Chloroform fast unlöslich, in siedendem Wasser und kaltem Alkohol wenig löslich, wird dagegen leicht von Aether und von siedendem Alkohol aufgenommen. Gibt mit Natronlauge keine, mit Eisenchlorid tief kirschrothe Färbung; beim vorsichtigen Erhitzen sublimirbar; zersetzt Na^2CO^3, gibt mit $NaHSO^3$ Verbindung, die leicht löslich ist, doch krystallisirt. Das neutrale Calciumsalz, welches sehr löslich ist, zerfiel beim Erhitzen mit Kalkhydrat in $CaCO^3$ und p-Oxybenzoëaldehyd. o-Säure krystallisirt aus Wasser wie die Salicylsäure; Schmp. 166° (uncorr.); bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar; wässerige Lösung wird durch Natronlauge tiefgelb gefärbt, durch Eisenchlorid roth; zersetzt Na^2CO^3, gibt mit $NaHSO^3$ eine lösliche, krystallisirende Verbindung. Ihr leicht lösliches Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Kalk salicylige Säure.

o-Aldehydo-p-oxybenzoësäure; o-Aldehydooxydracylsäure, $C^6H^3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (4)\\ CHO & (3 \text{ oder } 5)\end{cases}$ (Reimer und Tiemann), Formyl-p-oxybenzoësäure $C^6\begin{Bmatrix}H\\ COH\\ COOH\end{Bmatrix}OH$ (Kolbe) entsteht neben p-Oxybenzoëaldehyd bei Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf p-Oxybenzoësäure. Sie bildet dünne, baumartig verwachsene, hellgelbe, prismatische Krystalle; Schmp. 243 bis 244° (uncorr.), sublimirt in langen, prachtvollen, weissen Nadeln; in Chloroform und in Wasser wenig löslich. Natronlauge färbt intensiv gelb, Eisenchlorid ziegelroth; zersetzt Na^2CO^3 und gibt mit $NaHSO^3$ Verbindung. Ihr Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit Kalk salicylige Säure.

Kresotinsäuren, $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\ OH\\ COOH\end{cases}$. Rud. Ihle [1]) hat die Kresotinsäuren nach Kolbe's Reaction unter Anwendung der Natriumverbindung sowohl aus Steinkohlentheerkresol (Gemisch), als auch aus reinem p-Kresol (aus p-Toluidin) und o-Kresol (aus o-Toluidin) dargestellt. Die Säure aus p-Kresol wird α-Säure genannt; Schmp. 148°. Aethyläther, mit Wasserdämpfen flüchtig, sonst nicht unzersetzt destillirbar; Methyläther ebenfalls mit Wässerdämpfen flüchtig. Die

1) J. pr. Ch. **14**, 442.

Säure aus o-Kresol wird β-Säure genannt, Schmp. 15[illegible] 160°[1]). R. I. ist geneigt, die beiden Kresotinsäuren als Homologe der Salicylsäure anzusehen, da sie mit diesen Säuren entschiedene Merkmale gemein haben (Farbenreaction mit Eisenchlorid und Löslichkeit in Chloroform). Steinkohlentheerkresol lieferte zwei Kresotinsäuren, deren resp. Schmp. bei 173° und bei 115 bis 120° liegen. Auf die Beschreibung einer Anzahl von Versuche, die beiden Kresotinsäuren in ähnlicher Weise in Isomere umzuwandeln, wie diess bei der Salicylsäure möglich ist, muss verwiesen werden. Hervorgehoben soll nur werden, dass aus β-Kresotinsäure beim Erhitzen seines Kaliumsalzes im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom neben Kresol eine der Phenoldicarbonsäure von Ost (siehe diese) sehr ähnliche Säure lieferte und wahrscheinlich ausserdem noch ein Homologes der p-Oxybenzoësäure.

Dioxysäuren.

Dimethylprotocatechusäure, $C^6H^3\begin{cases}COOH\\OCH^3\\OCH^3\end{cases}$, aus Methyleugenol durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium dargestellt, ist von Ferd. Tiemann und Kaeta Ukimori Matsmoso[2]) näher untersucht worden[3]). Der Aethyläther der Säure, durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas dargestellt, bildet farblose, in Aether und Alkohol leicht lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln; Schmp. 43 bis 44°; Sdp. 296° (uncorr.). Behandelt man die Dimethylprotocatechusäure mit HNO^3, so wird eine nitrirte Säure neben indifferenten, in Ammoniak unlöslichen Nitroproducten gebildet (nitrirte Dimethylbrenzcatechine). Es gelingt auf diese Weise nur eine Mononitrodimethylprotocatechusäure darzustellen. Dieselbe krystallisirt in gelben Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich sind. Die lufttrockene Substanz enthält ½ Mol. H^2O, welches bei 100° langsam, aber vollständig ausgetrieben wird; die tiefgelbe Farbe der Verbindung geht dabei in eine blassgelbe über.

Das Ammoniumsalz, $C^9H^8(NH^4)NO^6$, entsteht beim Auflösen der Säure in Ammoniak, die Lösung gibt aber beim Eindampfen wieder Ammoniak ab. Das feste Salz erhält man durch Erwärmen der Säure mit einer conc. alkoholischen Lösung von NH^3 in einer zugeschmolzenen Röhre; beim Erkalten scheidet sich das Salz in blassgelben,

---

1) vgl. Kekulé, Jahresb. f. r. Ch. 1874, 397.

2) Berl. Ber. **9**, 937.

3) Sie ist identisch mit der bekannten Dimethylprotocatechusäure, Schmp. 174° (Jahresb. f. r. Ch. 1875, 311).

prachtvollen Nadeln aus, welche in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Versuche, durch Einwirkung von alkoh. NH^3 auf Nitrodimethylprotocatechusäure eine Nitrodiamidobenzoësäure zu erhalten, gaben keine sicheren Resultate. Silbersalz der Nitrosäure, aus Ammoniumsalz und Silbernitrat, krystallisirt aus siedendem Wasser in schönen, grossen, blassgelben Nadeln. Aethyläther, sowohl aus Nitrosäure durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure, als auch durch Nitriren des Dimethylprotocatechusäureäthers erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden, bei 99 bis 100° (uncorr.) schmelzenden platten Prismen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich.

Die beiden oben erwähnten nitrirten Dimethylbrenzcatechine, die neben Nitrodimethylprotocatechusäure entstehen, sind: Mononitrodimethylbrenzcatechin, schöne, gelbe, bei 95 bis 96° (uncorr.) schmelzende Nadeln, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; und Trinitrodimethylbrenzcatechin, eine gegen Säure sehr beständige Verbindung; krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Prismen, die bei 144 bis 145° (uncorr.) schmelzen, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich. Eine beim Nitriren von Mononitrodimethylbrenzcatechin mit Salpetersäure von 1,3 bis 1,35 spec. Gew. entstehende Dinitroverbindung konnte nicht ganz rein gewonnen werden.

Amidodimethylprotocatechusäurechlorhydrat-Zinnchlorür, $C^9H^9(NH^2)O^4 \cdot HCl \cdot SnCl^2$, entsteht beim Erhitzen von Mononitrodimethylprotocatechusäure mit Zinn und wässeriger Salzsäure, und bildet gelbgefärbte Krystalltafeln. Das Chlorhydrat der Amidosäure, daraus freigemacht, ist sehr unbeständig; die Lösung färbt sich beim Eindampfen zuerst grün, dann blau und endlich tief dunkelviolett. Die freie Amidosäure wurde ebenfalls nicht in analysirbarem Zustande erhalten.

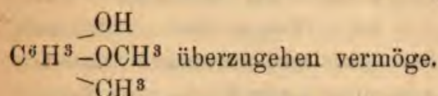
Nitroacetoanillinsäure, $C^6H^2NO^2{\begin{matrix} -OCH^3 \\ -OC^2H^3O \\ -COOH \end{matrix}}$ (Ferd. Tiemann und Kaeta Ukimori Matsmoso) entsteht beim Nitriren von Acetvanillinsäure und krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, Schmp. 181 bis 182° (uncorr., theilweise Zersetzung). Verdünnte Natronlauge verwandelt sie in Nitrovanilinsäure, weisse, glänzende, spez. schwere Nadeln, fängt bei 210° an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen.

W. Körner[1]) hat **Veratrinsäure** mit überschüssigem Kalihydrat geschmolzen und dabei Protocatechusäure erhalten. Beim Er-

---

1) Gaz. ch. it. **6**, 142; im Ausz.: Berl. Ber. **9**, 582.

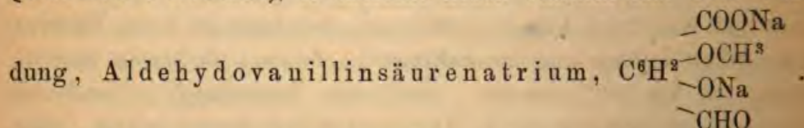
hitzen von Veratrinsäure mit Jodwasserstoff auf 150 bis 160° erhielt er ausserdem noch eine geringe Menge von Methylprotocatechusäure und reichliche Mengen von Jodmethyl. Veratrinsäure ist demnach Dimethylprotocatechusäure, $C^6H^3\langle{}^{(OCH^3)^2}_{COOH}$, und das daraus bei der trockenen Destillation, unter Abgabe von Kohlensäure entstehende Veratrol ist Dimethylbrenzcatechin. Körner hat aufs Neue die Dimethylprotocatechusäure aus Catechu dargestellt und das gereinigte, bei 179,5° schmelzende Produkt in der That mit Veratrinsäure identisch befunden. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Kalihydrat auf eine Lösung von Protocatechusäure in Methylalkohol wurde zunächst Veratrinsäuremethyläther (Schmp. 58°) erhalten und dieser durch verdünnte Kalilauge verseift. Weder Veratrinsäure, noch Veratrol geben mit Eisenchlorid eine Färbung. Wenn Kölle [1]) bei der Destillation seiner Dimethylprotocatechusäure ein eisenfärbendes Produkt erhalten habe, so könne diess, meint K., davon herrühren, dass seine Säure ein Monomethylderivat enthalten habe, oder auch wohl davon, dass unter gewissen Verhältnissen das Veratrol $C^6H^4\langle{}^{OCH^3}_{OCH^3}$ in die isomere Verbindung


C^6H^3–OH –OCH^3 –CH^3 überzugehen vermöge.

Ferd. Tiemann [2]) hat in einer ausführlicheren Abhandlung die Resultate seiner Untersuchungen über **Vanillin** und seine Verwandten mitgetheilt. Ueber dieselben ist schon berichtet worden [3]).

Auf eine Abhandlung von Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann [4]) über die Bestandtheile der natürlichen Vanille sei verwiesen. Weitere Untersuchungen von Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn und Kaeta Ukimori Matsmoro sind pag. 284 und unten besprochen.

Wird Vanillinsäure mit Natronlauge und Chloroform erhitzt (Reimer's Reaction), so entsteht neben Vanillin eine neue Verbindung, Aldehydovanillinsäurenatrium,


C^6H^2–COONa –OCH^3 –ONa –CHO.

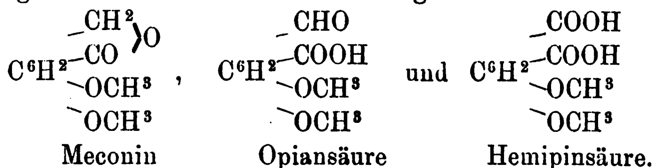
Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn [5]), welche diese Reaction beschreiben, betrachten die Bildung von Vanillin aus Vanillin-

1) Ann. Ch. Ph. **159**, 240.
2) Berl. Ber. **9**, 409 bis 423.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 309 bis 314.
4) Berl. Ber. **9**, 1287.
5) Berl. Ber. **9**, 1278.

säure nach dieser Einwirkung als einen Ersatz von COOH durch CHO. Die Aldehydovanillinsäure aus ihrem Natriumsalz durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, schmilzt bei 221 bis 222° (uncorr.). Auf interessante theoretische Betrachtungen, welche Verf. an diese Reaction knüpfen und deren Ergebniss ist, dass Sie annehmen, Vanillinsäure sei eine metamethyloxylirte p-Oxybenzoësäure und constituirt nach

COOH
H H
die Formel: , muss verwiesen werden. Hier sei nur
H OCH^3
OH

darauf aufmerksam gemacht, dass Alder Wright und Bekett [1]) eine Gruppe von analog consituirten Körpern beschreiben, welche schon lange bekannt sind. Sie stellen folgende Formeln auf:



Ferner haben A. W. und B. gezeigt, dass Opiansäure unter Kohlensäureabspaltung in Methylvanillin übergeht. Es geht daraus hervor, dass die methylirte Aldehydovanillinsäure jedenfalls nicht mit Opiansäure identisch sein kann, von der sie sich jedoch nur durch die relative Stellung der Seitenketten unterscheidet.

Vanillinsäure schmilzt bei 207°, nicht bei 211 bis 212°, wie früher angegeben wurde [2]). (Ferd. Tiemann [3]).)

Aceteugenol, aus Eugenol durch Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid dargestellt, ist eine ölige, um 270° unzersetzt siedende, bei niederer Temperatur zu schönen, perlmutterglänzenden Blättchen erstarrende Flüssigkeit. Diese liefert bei der Oxydation in schwach saurer Lösung neben grösseren Mengen Acetvanillinsäure, kleinere Quantitäten von Acetvanillin, welche Körper durch Natriumhydrosulfitlösung und Aether leicht von einander getrennt werden können. Die genannten Verbindungen gehen beim Erwärmen mit Kalilauge in Vanillinsäure, resp. Vanillin über. Es ist somit der Beweis der »gleichen relativen Constitution« des Eugenols, Coniferylalkohols, Vanillins u. s. w. geführt. (Ferd. Tiemann [4]).)

E. Erlenmeyer [5]) theilt über die Verwandlung von Eugenol in

---

1) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 281 u. ff.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 311.
3) Berl. Ber. **9**, 414.
4) Berl. Ber. **9**, 52.
5) Berl. Ber. **9**, 273.

Vanillin Folgendes mit: Durch geeignete Behandlung von Eugenolkalium mit übermangansaurem Kalium, ja, wie es scheint, sogar mit Kalihydrat allein kann Vanillin erhalten werden. In beiden Fällen bildet sich in grösserer oder geringerer Menge ein Polymeres des Eugenols, das einige Grade über 100° schmilzt. Es ist Grund zur Vermuthung vorhanden, dass dieses Polymere bei den angegebenen Reactionen dem Vanillin vorausgeht [1]).

Ferulasäure. Digerirt man das Natriumsalz des Vanillins $C^6H^3 \begin{cases} CHO \\ ONa \\ OCH^3 \end{cases}$ mit überschüssigem Essigsäure-Anhydrid unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat 4 bis 5 Stunden am Rückflusskühler bei 150 bis 160°, so erhält man eine beim Erkalten fast vollständig erstarrende Masse. Entfernt man daraus das Natriumacetat und das überschüssige Essigsäure-Anhydrid durch Digeriren mit Wasser, so bleibt eine zähflüssige, nach längerer Zeit immer mehr erstarrende Substanz zurück. Dieselbe löst man in Aether und entfernt aus der ätherischen Lösung das bei der Reaction gleichzeitig entstandene Acetovanillin durch Schütteln mit Natriumhydrosulfitlösung. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten unreines Vanillincumarin. Dieses geht beim Kochen mit Kalilauge in eine Säure über, welche sich beim Vergleich mit der aus Asa födita dargestellten Ferulasäure als identisch mit letzterer erweist. Die Ferulasäure muss demnach als Methylkaffeesäure aufgefasst werden und kommt ihr die Formel $C^6H^3 \begin{cases} CH{=}CH{-}COOH \\ OH \\ OCH^3 \end{cases}$ zu. (Ferd. Tiemann [2]).)

Julius Löwe [3]) kommt auf Grund genauer Elementaranalysen für **Morin**, aus Wasser krystallisirt, zur Formel $C^{15}H^{10}O^7 + 2H^2O$ (bei 100°) $C^{15}H^{10}O^7$ und aus Weingeist krystallisirt $C^{15}H^{10}O^7 + H^2O$. **Maclurin** hat die Formel $C^{15}H^{10}O^7 + H^2O$ und Moringerbsäure über H^2SO^4 getrocknet $C^{15}H^{10}O^6 + H^2O$.

Max Rothauer [4]) vertheitigt die Formel $C^{13}H^{10}O^6$ für das Maclurin und zeigt, dass dieser Körper beim Erhitzen mit verd. Säuren

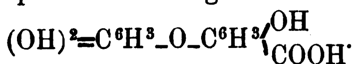
1) Reimer und Tiemann (Berl. Ber. **9**, 827) theilen mit, dass sich beim Verseifen des Aceteugenols mit alkoholischer Kalilauge vorübergehend der Geruch nach Essigäther bemerkbar mache, und bemerken, dass auch bei Zersetzung anderer derartiger Acetverbindungen vorübergehend Essigäther auftrete. Sie erklären diess durch die wasserentziehende Wirkung der alkohol. Kalilauge.

2) Berl. Ber. **9**, 54; 416.

3) Z. anal. Ch. **14**, 117.

4) Dissertation, Tübingen 1876.

(HCl, H^2SO^4) zum Sieden in Protocatechusäure und Phloroglucin spaltet. M. R. gibt darauf hin dem Maclurin die Formel:



$(OH)^2{=}C^6H^3{-}O{-}C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.$

Hydroruflgallussäure wird in folgender Weise dargestellt. In eine concentrirte Lösung von Gallussäure in kaltem Wasser wird krystallisirtes übermangansaures Kalium in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln eingetragen, nachdem vorher die entsprechende Menge verdünnter Schwefelsäure zugefügt wurde. Man lässt dabei ungefähr gleiche Theile Gallussäure und $KMnO^4$ auf einander einwirken. Durch Ausschütteln mit Aether lässt sich aus der erhaltenen gelbrothen Flüssigkeit eine beim Verdunsten des Aethers und Behandeln des Verdunstungsrückstandes mit Wasser als gelbe Masse zurückbleibende Substanz gewinnen. Aus 100 Gr. Gallussäure werden ca. 2 Gr dieses Productes erhalten. Dasselbe löst sich mit intensiv gelbrother Farbe in Alkohol und wird aus dieser Lösung in Form eines schön gelben, flockigen, aus mikroskopischen, büschelförmig vereinigten Nädelchen bestehenden Niederschlags gefällt. Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel $C^{14}H^{10}O^8$. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich; doch ertheilt die geringe, sich lösende Menge derselben dem Wasser eine deutlich gelbe Farbe. In Alkohol und Aether leicht löslich. Erleidet unter 180° noch keine Zersetzung; stärker erhitzt verkohlt sie und gibt dabei eine kleine Menge eines aus gelbrothen Nadeln bestehenden Sublimats. Die Säure löst sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe auf und wird aus der Lösung durch Wasser anscheinend unverändert wieder ausgefällt. In Kalilauge löst sie sich bei Luftabschluss mit rother Farbe, bei Luftzutritt mit grüner Farbe, welche Färbung bei weiterem Luftzutritt in Blau und schliesslich in Gelb umschlägt. Durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium zur alkoholischen Lösung der Säure erhält man deren Kaliumsalz als rothbraunen Niederschlag, der in Wasser mit rothgelbur Farbe gelöst, sich beim Schütteln mit Luft nicht verändert, sondern die oben beschriebene Farbenänderung erst nach Zusatz von Kalilauge an der Luft erleidet. Beim Schmelzen mit Aetzkali scheint eine krystallisirende Säure gebildet zu werden. (Joh. Oser und Gregor Flögl [1]).)

Fr. Landolph [2]) hat in Berthelot's Laboratorium seine Untersuchungen über das **Anethol** fortgesetzt. Alkohol. Kali erzeugt aus dem Hydrür des Anethols [3]) eine bei 198° siedende, bei niederer

---

1) Berl. Ber. **9**, 135; Wien. Ber. II, **72**, 586; vergl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1875, 315.

2) Compt. rend. **82**, 226; 849.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 308.

Temperatur zu feinen Nadeln erstarrende Flüssigkeit $C^{10}H^{18}O$. PCl^5 erzeugt aus Anethol ein Chlorid $C^{10}H^{11}ClO$, flüssig; Sdp. 228 bis 230°; spec. Gew. 1,191 bei 20°; erstarrt in einer Kältemischung zu feinen Nadeln, die bei —4 bis —3° schmelzen. Es scheint, dass der Bildung dieses Chlorids diejenige eines Additionsproductes $C^{10}H^{12}Cl^2O$ vorausgeht, das sich beim Destilliren in das Chlorid und Salzsäure zerlegt, worauf auch hinweist, dass während der Einwirkung von PCl^5 auf Anethol fast gar keine HCl, bei der Destillation des Productes aber Ströme von HCl entweichen. Alkoholisches Kali erzeugt aus dem Chlorid eine flüssige Verbindung $C^{16}H^{20}O^3$ neben einem andern, auch noch nicht näher untersuchten, flüssigen Product. Das zweite Product der Condensation des Anethols, welches nach der Formel $C^{14}H^{16}O^2$ zusammengesetzt ist [1]), gab einen flüssigen Essigäther $C^{16}H^{18}O^3$ beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid. In einer zweiten Mittheilung beschreibt Fr. L. die Einwirkung von HJ und P auf Anethol. Es werden als Producte beschrieben C^8H^{16} (Sdp. 140 bis 160°), $C^{12}H^{22}$ (Sdp. 205 bis 220°), ferner Benzol und Hexylen. Näheres hierüber siehe Abh.

Mehrbasische Säuren.

Acetamidophtalsäure, $C^6H^3 \begin{cases} COOH \\ COOH \\ NH(C^2H^3O) \end{cases}$. Versetzt man die heisse, wässerige Lösung von Acetxylidid (Schmp. 127 bis 128°) mit einer concentrirten Auflösung von Kaliumpermanganat, bis sich eine neu zugesetzte Portion erst nach einiger Zeit entfärbt, so gibt sich die Bildung einer Säure alsbald zu erkennen, wenn man zu der von dem Hyperoxyd abfiltrirten, schwach alkalisch gewordenen Flüssigkeit Salzsäure setzt; augenblicklich scheidet sich eine weisse, krystallinische Masse aus, welche sich in Ammoniak oder verdünnter Natronlauge mit Leichtigkeit wieder auflöst. Die so gewonnene Substanz ist ein Gemisch verschiedener Säuren — wahrscheinlich der Acetamidotoluylsäure und Acetamidophtalsäure. Versetzt man dagegen die Lösung nach der Oxydation mit Kupferacetat, so entsteht ein blauer Niederschlag und eine hellblaue Lösung. Die letztere scheidet auf Zusatz von Säure eine organische Säure aus. Suspendirt man das unlösliche Kupfersalz nach dem Waschen in Wasser und zerlegt es dann mit H^2S, so scheiden sich aus der über dem CuS stehenden Flüssigkeit Krystalle von Acetamidophtalsäure ab; eine

(1 ib.

weitere Menge erhält man durch Auskochen des Sulfids mit Alkohol. Die so gewonnene Säure ist äusserst schwer löslich, selbst in siedendem Wasser, leichter löslich in Alkohol. Aus einer siedenden Mischung von Alkohol und Wasser lässt sie sich in schönen, kleinen, weissen Krystallen erhalten. Schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 270 bis 280°. Beim Kochen mit conc. Salzsäure verändert sich die Säure nicht. Beim Erhitzen damit auf gegen 200° findet tiefer greifende Zersetzung (Entwicklung von CO^2) statt. Einfacher Ersatz von CH^3CO durch H war nicht zu bewerkstelligen. Amidobenzoësäure, sogar Anilin scheint sich zu bilden. (A. W. Hofmann [1]).)

C. Böttinger [2]) hat aus **Uvitinsäure** zwei isomere Moninitrouvitinsäuren, daraus Amidouvitinsäuren und Oxyuvitinsäuren gebildet. Auf seine Abhandl. sei verwiesen.

A. Oppenheim und H. Precht [3]), später O. Emmerling und A. Oppenheim [4]) beschreiben die Bedingungen für die Bildung der **Oxyuvitinsäure** [5]) aus Natracetessigester genauer und geben an, dass bei der Reaction des Chloroforms Natriumäthylat zugegen sein müsse. Durch Oxydation der Oxyuvitinsäure mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder besser mit übermangansaurem Kalium, haben O. E. und A. O. eine der Pyrotritarsäure [6]) isomere Hydroxybenzoësäure gewonnen [7]). Auch bei Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Oxyuvitinsäure entstand neben einem nicht näher untersuchten Nitroproduct Hydroxybenzoësäure [8]), während rauchende Salpetersäure aus Oxyuvitinsäure Trinitrokresol [9]) (Schmp. 106°) erzeugte. Diess Trinitrokresol wurde in Dinitroamidokresol (Schmp. 156°) verwandelt und daraus Dinitrodiazoamido-dinitrokresol, welches sich gegen 160° unter heftiger Explosion zersetzt, erzeugt. Zwei Oxyuvitinsäuren, von denen die eine identisch mit der von Oppenheim und Pfaff aus Essigäther gewonnenen [10]) sein soll hat C. Böttinger [11]) aus Uvitinsäure, durch Nitro, -Amido und Diazoderivat gebildet. A. Oppenheim macht darauf aufmerksam [12]), dass die Richtigkeit dieser Behauptung nur unter der Annahme einer molekularen Umlagerung während einer der Reactionen, die einerseits aus Uvitinsäure zu Oxy-

1) Berl. Ber. **9**, 1299.
2) Berl. Ber. **9**, 804.
3) Berl. Ber. **9**, 321.
4) Berl. Ber. **9**, 1096.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 402.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 218, Anm.
7) Berl. Ber. **9**, 326.
8) Berl. Ber. **9**, 1094.
9) Vielleicht identisch mit Trinitrokresol aus Nitrococcussäure nach Liebermann und van Dorp (Berl. Ber. **4**, 655).
10) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 402.
11) Berl. Ber. **9**, 804.
12) Berl. Ber. **9**, 945.

uvitinsäure (nach B.), andererseits aus Oppenheim's Oxyuvitinsäure zu m-Kresol führen, möglich sei.

p-Xylendicarbonsäure, $C^6H^4\langle{CH^2\text{-}COOH \atop CH^2\text{-}COOH}$, haben L. Klippert und Th. Zincke[1]) aus p-Xylenchlorid dargestellt. Dieses Chlorid wurde in das Cyanid $C^6H^4\langle{CH^2CN \atop CH^2CN}$ (Schmp. 98°[2])) übergeführt und daraus durch Erhitzen mit Salzsäure die Säure gewonnen. Lange, flache, seideglänzende Nadeln; Schmp. 244°. Kalium- und Ammoniumsalz sind leicht löslich. Bariumsalz $+2^1/_2H^2O$, Nadeln. Calciumsalz $+2H^2O$, Blättchen, wird aus wässeriger Lösung durch Alkohol in Nadeln $+3H^2O$ gefällt. Kupfersalz, grüne Kryställchen. Zinksalz amorph. Silbersalz, weisses, krystallinisches Pulver. Methyläther, perlmutterglänzende Blättchen, Schmp. 56,5 bis 57°. Aethyläther, dem vorigen ähnlich, Schmp. 57,5 bis 58°. Chlorid, Oel. Amid, weisse, glänzende Blättchen, Schmp. 290°. Benzoylchlorid erzeugt aus dem Amid das Xylencyanid; Acetylchlorid scheint eine Acetverbindung zu bilden. Sulfamid, $C^6H^4\langle{CH^2CSNH^2 \atop CH^2CSNH^2}$, aus Xylencyanid und Schwefelwasserstoff in alkohol., ammoniakalischer Lösung, harte, gelbliche Krystalle, Schmp. 205 bis 206°.

H. Ost[3]) hat aus natriumsalicylsaurem Natrium durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 370 bis 380° neben einer Phenoldicarbonsäure eine Phenoltricarbonsäure erhalten. Die Beschreibung der sehr sorgfältig ausgeführten Versuche, um zu ermitteln, welches die günstigsten Bedingungen für die Bildung dieser Säuren sind, erlauben keinen kurzen Auszug. Die Trennung der beiden, stets gleichzeitig entstehenden Säuren liess sich leicht bewerkstelligen, da das Bariumsalz der Tricarbonsäure in Wasser schwer, das der Dicarbonsäure leicht löslich ist.

o-Phenoldicarbonsäure, $C^6H^3\begin{matrix}-OH\\-COOH\\-COOH\end{matrix}$, ist in Wasser schwer löslich; krystallisirt in Nadeln, bildet leicht Zwillinge, gibt mit Eisenchlorid eine starke, röthlich violette Färbung; löst sich in 5000 Theilen H^2O von 10°, in 160 Theilen von 100°. Die unreine Säure (mit Salicylsäure vermengt) ist merklich löslicher; in heissem Chloroform unlöslich. Unter 160° bleibt sie unverändert, bei 200° sublimirt sie theilweise, doch tritt leicht Zersetzung in CO^2, Salicyl-

1) Berl. Ber. **9,** 1766.
2) Nicht 88 bis 90° (Fittig's Grundriss, IX. Aufl. 315).
3) J. pr. Ch. **14,** 93.

säure und Phenol ein. Schmilzt erst über 270° unter Zersetzung. Die meisten Salze dieser zweibasischen Säure sind in Wasser löslich (ausgenommen das Ag-, Pb- und Cu-salz). Natriumsalz, $C^6H^4O(COONa)^2 + 2H^2O$, krystallisirt, wenn man seine Lösung in Eis stellt, in ziemlich breiten Nadeln; verliert im Vacuum über Schwefelsäure sein Krystallwasser. Kalium-, Ammonium- und Bariumsalz krystallisiren schlecht. Neutrales Silbersalz, amorpher, weisser Niederschlag. Saures Silbersalz, aus freier Säure und Silbernitratlösung, feine Nadeln. Basisches Calciumsalz, $[C^6H^3O(COO)^2]^2Ca^3 + 5H^2O$, aus neutralem Calciumsalz und Kalkwasser, krystallinisch. Aethyläther, schneeweisse Krystalle, Schmp. 52°, geruchlos, in kaltem Wasser nicht, in heissem etwas löslich; scheidet sich aus der heissen, wässerigen Lösung zuerst in Oeltropfen, dann in Nadeln aus.

o-Phenoltricarbonsäure, $C^6H^2 \begin{cases} OH \\ (COOH)^3 \end{cases}$, krystallisirt, ist in Wasser ziemlich leicht löslich; gibt mit Eisenchlorid eine intensive, dunkelrothe Färbung. Löst sich in 200 Theilen H^2O von 10°, in heissem leichter. Enthält, aus Wasser krystallisirt, in der Regel 1 Mol. Krystallwasser und bildet dicke, kurze Prismen oder 2 Mol. H^2O feine, seideglänzende Nadeln; diese verlieren ihr Wasser schon bei 50°, jene vollständig erst bei 120°. Die Säure ist in Alkohol leicht löslich, krystallisirt daraus in Nadeln. In Chloroform und Aether unlöslich. Erleidet beim Erhitzen Zersetzung; es entstehen Phenol, CO^2, Phenoldicarbonsäure und Salicylsäure. Die Säure ist mit Wasserdämpfen flüchtig und schmilzt erst über 270° unter Zersetzung. Bariumsalz unlöslich, enthält 8 Mol. H^2O. Neutrales Calciumsalz $+8H^2O$, ebenfalls schwer löslich. Zweifach saures Calciumsalz $+6H^2O$, prachtvolle, lange Nadeln, die sich ausscheiden, wenn eine in der Hitze mit $CaCl^2$ versetzte Lösung von Phenoltricarbonsäure erkaltet. Ein analoges Bariumsalz, $+6H^2O$, bildet sternförmig gruppirte Nadeln. Silbersalz, $+3H^2O$, krystallinischer Niederschlag. Neutraler Aethyläther, schöne, lange, farblose Prismen; Schmp. 84°. Natronlauge gibt mit dem Aether beim gelinden Erwärmen ein Natriumsalz $C^6H^2 \begin{cases} ONa \\ (COOC^2H^5)^3 \end{cases}$, voluminöse, weisse Substanz, aus schiefwinkeligen Prismen bestehend. Kocht man diese Natriumverbindung einige Zeit mit Wasser, so entsteht ein Salz $C^6H^2 \begin{cases} OH \\ (COOC^2H^5)^2 \\ COONa \end{cases} + H^2O$, welches aus Alkohol krystalisirt und mit Säure zersetzt, den Diäthyläther der Phenoltricarbonsäure abscheidet. Dieser krystallisirt aus Wasser in Nadeln, Schmp. 148°.

Die Natriumsalze dieser beiden Säuren scheinen sich beim Erhitzen ähnlich umzusetzen, wie das salicylsaure Natrium, wenigstens entstehen aus dem phenoldicarbonsauren Natrium bei 220 bis 250° ein basisches Natriumsalz, Phenol und CO^2. Auch aus dem phenoltricarbonsauren Natrium scheidet sich beim Erhitzen Phenol aus.

Anhang.

Essig-chinasaures Calcium, $Ca\langle{}^{C^2H^3O^2}_{C^7H^{11}O^6} + H^2O$, hat Emil Gundelach[1]) durch Mischen der Lösungen gleiche Molecüle von essigsaurem und chinasaurem Calcium erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen, blumenkohlartigen Gebilden. Bei 150° verliert es sein Krystallwasser noch nicht, höher erhitzt, gibt es sauer reagirende Dämpfe ab; über 200° beginnt es zu verkohlen, ohne zu schmelzen.

Styrolgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

J. H. van t'Hoff[2]) behauptet, dass **Styrol** optisch inactiv sei und dass die beobachtete Linksdrehung des Oeles aus Styrax veranlasst werde durch einen nach der Formel $C^{10}H^{18}O$ zusammengesetzten Körper, den er zuerst Styrocamphen nannte, nachher aber für möglicherweise identisch erklärte mit dem von W. v. Miller (siehe pag. 296) in dem Storax aufgefundenen Alkohol $C^{10}H^{16}O$ [3]), der in äusserst geringer Menge im Storax enthalten sei und das rohe Styrol verunreinige, daraus aber isolirt werde, indem man Styrol polymerisire, wobei der Alkohol unverändert bleibe. Dieser Alkohol habe das Drehungsvermögen —30°,26 und siede zwischen 170 und 180°. Auf Einwendungen Berthelot's[4]) hiergegen, der behauptet, Styrol besitze ein Drehungsvermögen = —3°,1 bis —3°,4, (welche Zahlen deshalb von einander abweichen, weil sie sich auf Proben

---

1) Compt. rend. **82**, 1286; Bull. soc. chim. **25**, 500.

2) Berl. Ber. **9**, 5; Bull. soc. chim. **25**, 175.

3) W. v. Miller schreibt die Formel dieses Alkohols $C^{10}H^{16}O$, J. H. van t'Hoff citirt $C^{10}H^{18}O$. Hat in diesem Falle Letzterer sich geirrt oder liegt ein Druckfehler vor? Letzteres ist bei der Fülle von Druckfehlern, wodurch sich die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft auszeichnen, sehr wahrscheinlich.

4) Compt. rend. **82**, 441; Ann. chim. phys. [3] **9**, 53; Bull. soc. chim. **25**, 197.

von Styrol beziehen, die verschieden häufig destillirt worden seien) remonstrirt J. H. van t'Hoff [1]) und zeigt, dass reines Styrol vollständig inactiv und seine obige Angabe richtig ist.

α-Phenylisobutyl, $C^6H^5_CH^2_CH{=}(CH^3)^2$, von Riess aus Isobutylbromid, Brombenzol und Natrium erhalten, siedet nach Br. Radziszevski [2]) bei 167,5° und hat bei 15° das spec. Gew. 0,89. β-Phenylisobutyl, $C^6H^5_CH\begin{matrix}/CH^2\text{-}CH^3\\ \backslash CH^3\end{matrix}$, entsteht bei Einwirkung von Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von Phenylbromäthyl, $C^6H^5_CHBr_CH^3$. Die Reaction, anfangs langsam, ist schliesslich sehr stürmisch. β-Phenylisobutyl ist eine farblose Flüssigkeit, von einem charakteristischen Geruch, der ganz anders ist, wie der des α-Phenylisobutyls; Sdp. 170 bis 172°; spec. Gew. 0,8726 bei 16°. Dampfd. im Hofmann'schen Apparat im Anilindampfe = 4,80. Neben diesem Kohlenwasserstoff entstehen bei dessen Bildung noch einige andere, über 300° siedende. Das normale Phenylbutyl, $C^6H^5_CH^2_CH^2_CH^2_CH^3$, entsteht fast quantitativ beim Erwärmen von Benzylbromid mit normalem Propylbromid und Natrium. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch; Sdp. 180°, spec. Gew. 0,8622 bei 16°. Brom erzeugt aus dem normalen Phenylbutyl ein Substitutionsproduct, welches bei der Destillation HBr verliert und in ein Gemisch zweier Körper übergeht, von denen der eine Phenylbutylen ist, während der andere ein Polymeres dieses zu sein scheint. **Phenylbutylen** siedet bei 186°; Dpfd. im Vacuum, im Anilindampf 4,54. Gibt mit Brom ein Dibromid $C^6H^5C^4H^7Br^2$, welches aus Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, bei 70 bis 71° schmilzt und beim Erhitzen mit Kalk Naphtalin liefert. Br. R. bezeichnet dieses Phenylbutylen als das normale. Die Formel $C^6H^5_CH^2_CH^2_CH{=}CH^2$ kommt dem von Aronheim [3]) aus Benzylchlorid und Jodallyl gewonnene Phenylbutylen zu, so kann das normale Phenylbutylen von Br. R. nur eine der Formeln $C^6H^5_CH{=}CH_CH^2_CH^3$ oder $C^6H^5_CH^2_CH{=}CH_CH^3$ haben.

Tolylbutylen, $CH^3_C^6H^4_CH^2_C^3H^5$, hat B. Aronheim [4]) aus Xylylchlorid (meta), Jodallyl und Natrium dargestellt. Flüssig, siedet ziemlich constant bei 195° und gibt mit Brom ein flüssiges, bei —10° noch nicht erstarrendes Additionsproduct.

Phenylacetylen, $C^6H^5_C{\equiv}CH$, erhielt Th. M. Morgan [5]) durch Destillation von Acetophenonchlorid über Natronkalk. Aus

1) Berl. Ber. 9, 1339.
2) Berl. Ber. 9, 260.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 404. A. gibt zwar dem Phenylbutylen die Formel $C^6H^5\text{-}CH^2_CH{=}CH_CH^3$.
4) Berl. Ber. 9, 1789.
5) Ch. Soc. J. 1876, 1, 164.

100 Gr. Acetophenon konnten 20 bis 25 Gr. Phenylacetylen gewonnen werden.

Aethylphenylacetylen, $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^2H^5$, erhielt Th. M. Morgan [1]) beim Erhitzen von Natriumphenylacetylen mit C^2H^5J. Es ist eine farblose, angenehm pfeffermünzartig riechende, bei 201 bis 203° siedende Flüssigkeit. Es verbindet sich leicht mit HBr, wenn man es mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 150° erhitzt. Die Bromverbindung scheint sich beim Destilliren zu zersetzen unter Abgabe von HBr. Wird die Bromverbindung mit Eisessig und Silberacetat erhitzt, so entsteht, der flüssige, angenehm riechende, bei 223 bis 230° siedende Essigäther, welcher mit concentrirter Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt, den Alkohol $C^6H^5\text{-}CH{=}C\left\langle{OH \atop C^2H^5}\right.$ oder $C^2H^5\text{-}CH{=}C\left\langle{OH \atop C^6H^5}\right.$ liefert, eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 224 bis 226° und dem spez. Gew. 0,985 bei 19°.

Säuren der Styrolgruppe.

Zimmtsäurephenylpropylester $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}COO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$, hat W. v. Miller [2]) neben Styracin im Storax aufgefunden. Derselbe stellt ein nach Storax riechendes, fast farbloses Oel dar, welches sich beim Destilliren zersetzt und einen Kohlenwasserstoff liefert, dem wahrscheinlich die Formel $C^{10}H^{16}$ zukommt. Durch Verseifung des Esters entsteht Phenylpropylalkohol vom Sdp. 236°. Durch Behandlung des Zimmtsäurephenylpropylesters mit Brom entsteht in erster Linie ein Additionsproduct $C^{18}H^{18}Br^2O^2$, in zweiter Linie ein Tetrabromid $C^{18}H^{16}O^2Br^4$. Auch aus dem Styracin erhielt W. v. M. zwei Bromverbindungen. Durch Zutropfenlassen von Brom (1 Mol.) zu Styracin (1 Mol.) erhielt er weisse Krystalle vom Schmp. 151°, die ein Styracindibromid waren und denen nach mehreren Verseifungsversuchen die Formel $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}COO\text{-}CH^2\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}C^6H^5$ zukommt. Reducirt man dasselbe mit angeätztem Zink und Aetherschwefelsäure, so entsteht Zimmtsäurephenylpropylester. Lässt man Brom (2 Mol.) dampfförmig mit Styracin in Berührung kommen, so entsteht ein Tetrabromid (nicht krystallisirbar) das durch Reduction mit Natriumamalgam und Wasser ein bromfreies, dünnflüssiges Oel liefert, welches Hydrozimmtsäurephenylpropylester zu sein scheint. W. v. M. erwähnt ferner noch einen Alkohol $C^{10}H^{16}O$, der als Ester im Storax vorkomme, welcher Ester

1) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 163. 2) Berl. Ber. **9**, 274.

mindestens in ebensogrosser Menge vorhanden sei, wie das Styracin. Schliesslich wird bemerkt, dass auch Zimmtalkohol mit saurem schwefligsaurem Natrium in zugeschmolzener Röhre erhitzt, eine krystallisirte Verbindung gibt.

Bromhydrozimmtsäure nach F. Binder[1]) aus Zimmtsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure gebildet, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 123° schmelzen und sich gleich nachher unter Gasentwicklung zersetzen; in Schwefelkohlenstoff ist sie sehr schwer löslich. Die Jodhydrozimmtsäure aus Zimmtsäure und Jodwasserstoff dargestellt gleicht äusserlich sehr der gebromten Säure, ist aber in Schwefelkohlenstoff leichter löslich und schmilzt bei 119 bis 120° unter Schwärzung.

Diphenylgruppe.

Zur Darstellung condensirter Kohlenwasserstoffe, wie Diphenyl und Isodinaphtyl empfiehlt Watson Smith[2]) die einfachen Kohlenwasserstoffe mit den Dämpfen von $SbCl^3$ oder $SnCl^4$ durch glühende Röhren zu leiten. Besonders günstig sei die Ausbeute an Diphenyl aus Benzol und $SnCl^4$ und Isodinaphtyl aus Naphtalin und $SbCl^3$, während Naphtalin und $SnCl^4$ stets auch gechlorte Naphtaline gäbe. Die Einwirkung von Hitze auf Toluol und $SbCl^3$ ist noch nicht vollständig untersucht. B. Aronheim[3]) bestätigt die Angabe von W. S. bezüglich der Bildung des Diphenyls.

Diphenylbildung siehe oben. G. Schultz[4]) beschreibt die Darstellung des Diphenyl's. Durch Reduction des Isodinitrodiphenyls (Schmp. 93,5°) mit Schwefelwasserstoff hat derselbe Isoamidonitrodiphenyl erhalten[5]), welches Er nunmehr durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure vollständig reducirt und in Isodiamidodiphenyl oder Diphenylin verwandelt hat. Das **Diphenylin** ist schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich, leicht in Alkohol und Aether. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in grossen, glänzenden Blättern, welche bei 53° schmelzen. Sulfat und Nitrat, glänzende Blättchen; Phosphat, lange Nadeln; Chlorhydrat, $C^{12}H^8(NH^2)^2HCl$, Blättchen; Chlorhydrat, $C^{12}H^8(NH^2)^2 2HCl$ (?), lange Nadeln. Letzteres Salz krystallisirt bei Gegenwart von viel Salzsäure. Diphenylin wird leicht oxydirt. $K^2Cr^2O^7$,

---

1) Berl. Ber. **9**, 1195.
2) Berl. Ber. **9**, 467; Ch. Soc. J. 1876, **2**, 30.
3) Berl. Ber. **9**, 1898.
4) Berl. Ber. **9**, 547.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 412.

$KMnO^4$ und Chlor fällen selbst aus verdünnten Lösungen seiner Salze braunschwarze Niederschläge.

Diphenyl liefert bei durchgreifender Chlorirung (pag. 106) Perchlordiphenyl, $C^{12}Cl^{10}$, welches selbst beim Erhitzen mit $SbCl^5$ auf 350°, sowie beim gleichzeitigen Durchleiten seines Dampfes mit Chlor durch ein glühendes Rohr nicht zersetzt wird. Es bildet tafelförmige Krystalle oder weisse, federartige Nadeln, die sich kaum in Benzol, dagegen relativ leicht in Toluol lösen; es schmilzt noch nicht bei 270° und sublimirt erst bei sehr hoher Temperatur. (G. Ruoff [1].)

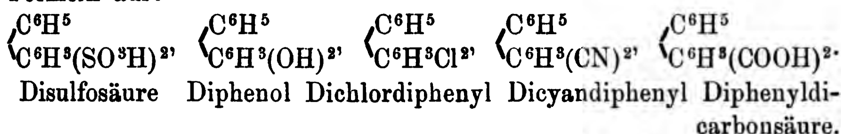
Mono-α-dinitrophenylbenzidin, $\left\langle\begin{matrix} C^6H^4NH^2 \\ C^6H^4NH\text{–}C^6H^3(NO^2)^2 \end{matrix}\right.$, entsteht, wenn man Benzidin (3 oder mehr Mol.) mit α-Dinitrochlorbenzol (2 Mol.) zusammenbringt und rascher beim Erwärmen mit etwas Alkohol. Die Substanz ist neutral und kann durch Säuren leicht vom überschüssigen Benzidin getrennt werden. Sie bildet, aus Eisessig krystallisirt, lange, bräunliche Nadeln; Schmp. 245°; scheint von conc. Schwefelsäure ohne Veränderung gelöst zu werden und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder ausgefällt.

Di-α-dinitrophenylbenzidin, $\left\langle\begin{matrix} C^6H^4NH\text{–}C^6H^3(NO^2)^2 \\ C^6H^4NH\text{–}C^6H^3(NO^2)^2 \end{matrix}\right.$, bildet sich beim Erhitzen von Benzidin (1 Mol.) mit α-Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) und Alkohol auf 100 bis 150°. Es ist gelb, pulverförmig und schmilzt über 330°. Diese beiden Verbindungen werden Mono-o-p-nitrophenyl-Benzidin und Di-o-p-nitrophenyl-Benzidin genannt und beziehen sich o- und p- auf die Stellung der NO^2-gruppen gegen den Rest des Moleculs. (Willgerodt [2].)

Diphenyldisulfosäure und die daraus dargestellte Diphenyldicarbonsäure [3]) haben nach neueren Untersuchungen von Osc. Doebner [4]) eine unsymmetrische Structur, entsprechend den Formeln $C^6H^5\text{–}C^6H^3{=}(SO^3H)^2$ und $C^6H^5\text{–}C^6H^3{=}(COOH)^2$. Beim Schmelzen mit KOH gibt die Disulfosäure, wie schon Engelhardt und Latschinoff [5]) fanden ein zweiatomiges Phenol $C^{12}H^8(OH)^2$, das O. D. näher untersuchte. Dasselbe unterscheidet sich wesentlich von dem von E. Lincke [6]) beschriebenen. Es ist schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättern, sublimirt in federfahnartig verästelten Schuppen und schmilzt bei 269 bis 270°; durch Oxydationsmittel wird es energisch angegriffen, indess konnte kein intermediäres Oxy-

1) Berl. Ber. **9**, 1491.
2) Berl. Ber. **9**, 980.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 414.
4) Berl. Ber. **9**, 129.
5) Zeitschr. f. Ch. 1871, 261.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 295.

dationsproduct fixirt werden. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird es glatt zu Diphenyl reducirt; rauchende Schwefelsäure verwandelt es in eine Disulfosäure, deren Kaliumsalz in kaltem Wasser schwer löslich ist und in wasserfreien Prismen krystallisirt. Aus diesem Kaliumsalz liess sich kein Tetraoxydiphenyl gewinnen. Phosphorsuperchlorid führt das Diphenol sehr rasch beim Erhitzen in Dichordiphenyl über, welches unlöslich ist in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, aus Eisessig in kleinen, drusenförmig vereinigten Nadeln krystallisirt, in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 179° sublimirt und bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Dichlorbenzoësäure (Schmp. 201°) liefert. O. D. stellt darauf hin folgende Formeln auf:



In einer zweiten Mittheilung [1]) zeigte O. D., dass durch Oxydation von Ditolyl, $\langle{}^{C^6H^4CH^3}_{C^6H^4CH^3}$ (Schmp. 121°) aus p-Bromtoluol, Diphenyldicarbonsäure gebildet wird, dass demnach dieser Säure die Formel $\langle{}^{C^6H^4\text{-}COOH}_{C^6H^4\text{-}COOH}$ zukomme, dass demnach der Versuch, die Constitution der Disulfosäure abzuleiten aus der Constitution des Diphenols, nicht zum Ziele führe, insofern es sehr wahrscheinlich sei, dass bei der Bildung des Diphenols beim Schmelzen der Disulfosäure mit Kalihydrat eine moleculare Umlagerung stattfinde, in Folge deren in diesem Falle ein OH von einem Benzolkern an den andern wandere [2]).

Wird die Oxydation des Ditolyls nicht bis zu Ende geführt, so entsteht eine in Alkohol lösliche einbasische Säure, $CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4\text{-}COOH$.

Dibenzoyldinitrodiphenol, wahrscheinlich $\langle{}^{C^6H^3(NO^2)\text{-}O\text{-}C^7H^5O}_{C^6H^3(NO^2)\text{-}O\text{-}C^7H^5O}$, aus Dinitrodiphenol und Benzoylchlorid, krystallisirt in Nadeln, Schmp. 201°; in Wasser völlig unlöslich, in kaltem Alkohol schwierig,

---

1) Berl. Ber. 9, 271.

2) Es verdient hier darauf hingewiesen zu werden, dass die Diphenyldicarbonsäure und das von O. D. beschriebene Diphenol durch Reactionen mit einander verkettet sind, von denen zwei sehr wohl von molekularen Umlagerungen begleitet sein können, nämlich einmal die Ueberführung der Sulfosäure in Diphenol und zweitens diejenige der Sulfosäure in Dicyanid. Bei welchen von beiden Reactionen die hier constatirte moleculare Umlagerung stattfindet, sollte wohl noch sicherer festgestellt werden.

in kochendem schwer, in kaltem Benzol leichter löslich; liefert bei Einwirkung rauchender Salpetersäure Nitrobenzol. (M. Goldstein [1]).)

Dichlor-acetylhydrocoerulignon, $C^{12}H^2Cl^2\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^4\\(OC^2H^3O)^2\end{matrix}\right.$, entsteht bei Einwirkung von PCl^5 auf Acetylhydrocoerulignon in kurz dauernder Erwärmung. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, oben gut ausgebildeten farblosen Prismen, die bei 172° schmelzen. Es liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Dichlorhydrocoerulignon, $C^{12}H^2Cl^2\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^4\\(OH)^2\end{matrix}\right.$, welches aus heissem Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in kleinen, farblosen, starkglänzenden, rhombischen Tafeln vom Schmp. 220° krystallisirt, ein in Nadeln krystallisirendes Dikaliumsalz und ein amorphes, weisses Bariumsalz gibt. Dibromacetylhydrocoerulignon, $C^{12}H^2Br^2\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^4\\(OC^2H^3O)^2\end{matrix}\right.$, entsteht aus Acetylhydrocoerulignon bei Einwirkung von Brom auf dessen Lösung in Eisessig; krystallisirt in Nadeln; Schmp. 78°; wird durch Kochen mit alkoholischem Kali in Dibromhydrocoerulignon, $C^{12}H^2Br^2\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^4\\(OH)^2\end{matrix}\right.$, überführt, welches aus siedendem Alkohol oder Benzol, worin es schwer lölich ist, in deutlichen Prismen krystallisirt; Schmp. 262°. Ein Tetrabromhydrocoerulignon, $C^{12}Br^4\left\{\begin{matrix}(OCH^3)^4\\(OH)^2\end{matrix}\right.$, entsteht bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom und wenn man diesen und einen Theil des Eisessigs fortkocht; Nadeln, Schmp. 217 bis 218°. Salpetersäure erzeugt aus Acetylhydrocoerulignon eigenthümliche Substitutionsproducte, die noch nicht näher untersucht sind. (M. Hayduck [2]).)

p-Tolylphenyl oder p-Methyldiphenyl, $CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^5$, hat Thomas Carnelley [3]) aus p-Bromtoluol, Brombenzol (in ätherischer Lösung) und Natrium bereitet. Wasserhelle, farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch; erstarrt in einer Kältemischung zu einer Masse breiter, farbloser Krystalle, welche bei —2° schmelzen; Sdp. 263 bis 267°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; spec. Gew. 1,015 bei 27°. α-Mononitrotolylphenyl, $C^{13}H^{11}NO^2$, krystallisirt aus Alkohol in schönen, harten, glänzenden, farblosen Nadeln; Schmp. 139

1) Berl. Ber. **9**, 77.
2) Berl. Ber. **9**, 928; es ist aus der Abh. nicht zu ersehen wie die Tetrabromverbindung dargestellt werden soll, ob aus der Acetylverbindung oder aus Hydrocoerulignon selbst. Letzteres ist höchst unwahrscheinlich.
3) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 13; vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 322.

bis 140° oder nach erneuter Krystallisation 141°; unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. β-Mononitrotolylphenyl entsteht neben dem vorigen beim Nitriren des Kohlenwasserstoffs und scheint eine bei 305 bis 325° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit zu sein. Dinitrotolylphenyl, $C^{13}H^{10}(NO^2)^2$, entsteht beim Nitriren von Tolylphenyl mit einer Mischung von Salpetersäure (6 Thle. 1,45 spec. Gew.) und Schwefelsäure (1 Thl.). Es krystallisirt aus Alkohol in Gruppen sehr kleiner, feiner, weisser Nadeln, welche bei 153 bis 157° schmelzen; unlöslich in Wasser schmilzt es in heissem Wasser zu einem rothgelben Oel; wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol. α-Monamidotolylphenyl, $C^{13}H^{11}NH^2$, durch Reduction aus der entsprechenden Nitroverbindung mittelst Zinn und Salzsäure erhalten, bildet nadelförmige Krystalle, Schmp. 93 bis 97°; Chlorhydrat $C^{13}H^{11}NH^2HCl$, kleine, feine, weisse Nadeln, schmelzen bei 280 bis 283° unter Schwärzung. Zinndoppelsalz ist sehr schwer löslich in verdünnter Salzsäure. Diese Base ist möglicherweise identisch mit der von C. Loring Jackson [1]) unter den Nebenproducten der Anilinfabrikation aufgefundenen Base $C^{13}H^{11}NH^2$.

Diphenylmethangruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Diphenylmethan liefert bei durchgreifender Chlorirung (pag. 106) Perchlormethan und Perchlorbenzol. (G. Ruoff [2]).)

Diphenyltrichloräthan liefert bei durchgreifender Chlorirung (pag. 106) neben viel harziger, nicht näher untersuchter, in Benzol, unlöslicher Substanz, Perchloräthan und Perchlorbenzol. (G. Ruoff [3]).)

Dibenzyl gibt bei der Oxydation mit CrO^3 in Eisessig sowohl, wie mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nur Benzoësäure; Desoxybenzoïn oder Benzil konnten nicht erhalten werden. Dinitrodibenzyl (Schmp. 178° [4])) liefert nur p-Nitrobenzoësäure (50% der theoretischen Menge), Isodinitrodibenzyl (Schmp. 74 bis 75°) wenig p-Nitrobenzoësäure, die Hauptmasse scheint vollständig oxydirt zu werden. Die erstere Nitroverbindung ist demnach wahrscheinlich Di-p-nitrodibenzyl, die letztere p-o-Dinitrodibenzyl und sind in beiden

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 254.
2) Berl. Ber. **9**, 1485.
3) Berl. Ber. **9**, 1485.
4) Nicht 166 bis 167°, wie Stelling u. Fittig angeben (Ann. Ch. Ph. **137**, 257).

Verbindungen die NO^2-gruppen auf die beiden Phenyle vertheilt. Dibromdibenzyl (Schmp. 114 bis 115°) gab bei Oxydation 60 bis 70% der theoretisch berechneten Menge p-Brombenzoësäure, also ist dieses Di-p-bromdibenzyl. Die Monobromverbindung scheint auch zur p-Reihe zu gehören, denn sie liefert beim Bromiren reines Di-p-bromdibenzyl. (W. Leppert[1]).)

Tetraphenyläthylen, Bildung siehe bei Benzhydrol.

Fluoren. Ph. Barbier[2]) hat die Resultate seiner Untersuchungen über Fluoren und damit verwandte Körper in einer ausführlichen Abhandlung zusammengestellt. Ueber alle in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche, mit Ausnahme der Darstellung eines Mononitro- und eines Dinitrofluorens ist bereits früher berichtet worden[3]). Die Mononitrofluoren, $C^{13}H^9NO^2$, bildet ein dunkelrothes Krystallpulver; das Dinitrofluoren dagegen krystallisirt aus einer Mischung von Nitrobenzol und Benzin[4]) in feinen rothgelben Nadeln.

Aromatische Ketone und Verwandte.

Neue Bildung von Ketonen. Tetramethylamidobenzophenon, $CO\langle{C^6H^4N(CH^3)^2 \atop C^6H^4N(CH^3)^2}$, hat W. Michler[5]) bei Einwirkung von $COCl^2$ auf Dimethylanilin erhalten (siehe über diese Reaction auch bei Dimethylamidobenzoësäure pag. 270; 274), wobei ein Ueberschuss von dieser Base vorwaltete. Aus Alkohol krystallisirt, hübsche, gelbliche Blättchen; Schmp. 179°. Basisch. Chloroplatinat, $C^{17}H^{20}N^2O$ $HCl + PtCl^4$, kleine, goldglänzende Blättchen. Nebenbei entstand stets Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol, $C^6H^3N(CH^3)^2\langle{CO_C^6H^4N(CH^3)^2 \atop CO_C^6H^4N(CH^3)^2}$, welches ausgebildete Krystalle (Messung von Groth siehe Abh.) liefert; nicht basisch. Chlorbenzoyl wirkt auf Dimethylanilin ähnlich wie $COCl^2$; es liefert Dimethylamidodibenzoylbenzol, ${C^6H^5CO \atop C^6H^5CO}\rangle C^6H^3N(CH^3)^2$; die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Aether und bildet prachtvolle Krystalle, Schmp. 55°. Aus Diäthylanilin und $COCl^2$ wurde zunächst Diäthylamidobenzoësäure (resp. deren Chlorid) erhalten und aus diesem durch

1) Berl. Ber. **9**, 14.
2) Ann. chim. phys. [5], **7**, 479.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 401; 1874, 127; 297; 375; 382; 403; 410; 414; 418; 419; 421; 422; 424; **427**; 429; 435; 436; 452; 454; 455; **1875**, 322.
4) Carbure de houille léger.
5) Berl. Ber. **9**, 716; 1899.

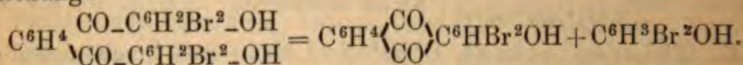
weitere Einwirkung von Diäthylanilin das Hexaäthyltriamidodibenzoylbenzol, $C^6H^3N(C^2H^5)^2\left\langle\begin{matrix}CO_C^6H^4N(C^2H^5)^2\\CO_C^6H^4N(C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$, grosse, tafelförmige Krystalle (Messung von Groth siehe Abh.) Schmp. ca. 70°; nicht basisch. Nebenbei entsteht Teträthyldiamidobenzophenon, $CO\left\langle\begin{matrix}C^6H^4N(C^2H^5)^2\\C^6H^4N(C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$, kleine Blättchen; Schmp. 95 bis 96°; basisch. Chloroplatinat, $C^{21}H^{28}N^2O\ HCl+PtCl^4$, schön gelb gefärbtes Doppelsalz. (W. Michler u. A. Gradmann [1]).) Ein Tetramethyldiamidodibenzoylbenzol, Phtaleïn des Dimethylanilins, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO_C^6H^4N(CH^3)^2\\CO_C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right.$, hat O. Fischer [2]) aus Phtalylchlorid und Dimethylanilin in Verbindung mit HCl als $C^{24}H^{25}O^2N^2Cl$ erhalten. Dieses Chlorid krystallisirt aus Chloroform oder Alkohol in kleinen Nadeln von grünlich gelbem Glanze. Mit conc. Salzsäure verbindet es sich. Leitet man HCl-gas in eine ätherische Lösung, so entsteht ein hygroskopischer Niederschlag der Formel $C^{24}H^{24}N^2O^2 2HCl$. Beide Chloride geben mit $PtCl^4$ Doppelsalze. Grünes Chloroplatinat, $C^{24}H^{24}N^2O^2\ HCl+PtCl^4$; Gelbrothes Chloroplatinat, $C^{24}H^{24}N^2O^2 2HCl+PtCl^4$. Auch mit Pikrinsäure vereinigt sich die Basis in zwei Verhältnissen. Die Pikrate entstehen beim Vermischen der Lösungen der Chlorhydrate mit Pikrinsäurelösung. Grünes Pikrat, $C^{24}H^{24}N^2O^2+C^6H^2(NO^2)^3OH$; Gelbes Pikrat, $C^{24}H^{24}N^2O^2+2C^6H^2(NO^2)^3OH$. — Zinkstaub wirkt auf die saure Lösung der Base reducirend ein. Es entsteht eine farblose Basis, deren Salze anfangs farblos sind, sich jedoch leicht wieder zu grünen Salzen oxydiren. Die reducirte Basis bildet ein hellgelbes Pikrat. Ihre Lösung in HCl gibt mit $PtCl^4$ einen hellgelben Niederschlag:

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CHOH_C^6H^4N(CH^3)^2HCl\\CO_C^6H^4N(CH^3)^2\end{matrix}\right. + PtCl^4.$$

A. Baeyer [3]) theilt über **Phtalin und Phtalideïn des Phenols** Folgendes mit: Das Phtaleïn des Phenols bildet spiessige Krystalle, welche nach ihrem optischen Verhalten triklin sind. Rauchende HNO^3 gibt in der Kälte ein Nitroproduct, welches durch Zinn und Salzsäure in ein Amidophtaleïn verwandelt wird, dessen Chlorhydrat farblose Krystalle darstellt, die sich in Natronlauge mit blauer Farbe lösen und mit Schwefelsäure auf 170° erhitzt, wie es scheint, Alizarin geben. — Tetrabromphenolphtaleïn, $C^{20}H^{10}Br^4O^4$, entsteht aus Phenolphtaleïn und überschüssigem Brom in der Kälte.

1) Berl. Ber. 9, 1912.
2) Berl. Ber. 9, 1752.
3) Berl. Ber. 9, 1230.

Krystallisirt in farblosen, kurzen Prismen; in Alkohol und Eisessig schwer löslich; in Alkalien mit violetter Farbe löslich, welche Farbe bei Ueberschuss von Alkali schnell verschwindet. Geht beim 6- bis 8stündigen Erhitzen mit 20 Thln. conc. H^2SO^4 auf 145 bis 150° in *Dibromoxyanthrachinon* und Dibromphenol über, nach der Gleichung:



$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}C^6H^2Br^2\text{-}OH\\CO\text{-}C^6H^2Br^2\text{-}OH\end{matrix}\right. = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6HBr^2OH + C^6H^3Br^2OH.$$

Das Erstere bildet röthlich gelbe Nadeln; Schmp. 207 bis 208°; in Alkohol ziemlich schwer löslich mit röthlich gelber Farbe ohne Fluorescenz; wird von Alkalien mit hellrothbrauner Farbe gelöst; Chlorbarium gibt damit einen rothbraunen Niederschlag. Die Acetylverbindung krystallisirt in goldgelben Nadeln vom Schmp. 189 bis 190° und ist unzersetzt sublimirbar. Wird das Dibromoxyanthrachinon mit NaOH geschmolzen, so entsteht *Alizarin*. *Ein Hydrat des Phenolphtaleïns*, $C^{20}H^{14}O^4 + 2H^2O$, entsteht, wenn man Phenolphtaleïn mit NaOH schmilzt. Es krystallisirt in langen Nadeln. *Diacetylphenolphtaleïn* aus dem Phtaleïn und Essigsäure-Anhydrid, farblose, bei 143° schmelzende Krystalle. *Chlorid des Phenolphtaleïn*, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}C^6H^4Cl\\CO\text{-}C^6H^4Cl\end{matrix}\right.$, aus Phenolphtaleïn und PCl^5, krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in prachtvoll seideglänzenden Blättchen; Schmp. 155 bis 156°. Rauchende HJ reagirt auf dieses Chlorid; die Producte sind noch nicht genauer untersucht.

Phtalin des Penols, $C^{20}H^{16}O^4$ oder $C^{20}H^{18}O^4$, entsteht beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Phtaleïns mit Zinkstaub. Concentrisch gruppirte Nadeln, löst sich in Kali farblos; rothes Blutlaugensalz oxydirt unter Rothfärbung zu Phtaleïn. *Diacetylphenolphtalin* ist farblos, jedoch schwer rein zu erhalten. *Tetromphenolphtalin*, $C^{20}H^{12}Br^4O^4$, krystallisirt leicht, schmilzt bei 140°. *Diacetyltetrabromphenolphtalin* krystallisirt aus Eisessig und schmilzt bei 165 bis 166°.

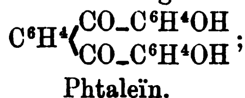
Phenol-Phtalidin, $C^{20}H^{14}O^3$, bildet sich bei Einwirkung conc. Schwefelsäure auf Phenolphtalin. Es oxydirt sich an der Luft sehr leicht; gibt aber ein beständiges *Tetrabromphenolphtalidin*, $C^{20}H^{10}Br^4O^3$, das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. A. B. gibt dieser Verbindung die Formel: $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\text{-}C^6H^2Br^2OH\\ |\;\;\rangle O\\C\text{-}C^6H^2Br^2OH\end{matrix}\right.$.

Lässt man das Phenolphtalidin nur kurze Zeit mit Luft in Berührung, so oxydirt es sich und geht in das *Phenolphtalideïn*, $C^{20}H^{14}O^4$, ein Isomeres des Phenolphtaleïns über. Leichter erhält man das Phenolphtalideïn, wenn man Phenophtalidin in alkalischer Lösung mit

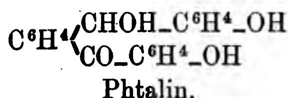
mangansaurem Kalium versetzt und ½ Stunde stehen lässt. Aus Eisessig krystallisirt, bildet das Phtalideïn, dünne, tafelförmige Krystalle des monosymmetrischen Systems; aus verdünntem Alkohol kleine, dünne Blättchen. In Kalilauge ist das Phtalideïn mit gelber Farbe löslich und wird durch Säuren in farblosen, amorphen Flocken gefällt. In Chlorkalklösung löst es sich mit rother Farbe. Sein Verhalten gegen Alkalien und Säuren ist in optischer Beziehung dem des Phtaleïns gerade entgegengesetzt. Natronlauge und Zinkstaub führen es in Phtalidin über. — Diacetylphenolphtalideïn, $C^{20}H^{12}O^4(C^2H^3O^2)^2$, kleine Prismen (Messung siehe Abh.); Schmp. 109°. Chlorid des Phenolphtalideïns, $C^{20}H^{12}O^2Cl^2$, aus Phenolphtalideïn und PCl^5 erhalten, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, asbestartig zusammengewachsenen Nadeln; Schmp. 156°. Tetrabromphenolphtalideïn krystallisirt aus Alkohol in farblosen, undurchsichtigen Krystallen, die über 280° schmelzen. Gibt mit conc. Schwefelsäure auf 140° erhitzt, Dibromoxyanthrachinon. Diacetyltetrabromphenolphtalideïn, $C^{20}H^8Br^4O^4(C^2H^3O^2)^2$, aus Aceton umkrystallisirt schmilzt bei 182 bis 183°; entsteht auch aus dem Oxydationsproduct des Tetrabromphtalidins.

Bringt man zu der violetten Lösung des Phtalideïns in conc. H^2SO^4 irgend ein Phenol, so geht die Farbe in Blutroth über; Wasser fällt dann rothe, amorphe Niederschläge. Die Phenolverbindung des Phtalideïns gibt mit wässerigem Ammoniak eine krystallisirende Verbindung. Ebenso wirkt Ammoniak auf Phtalideïn selbst.

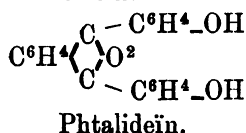
A. B. drückt die Isomerie des Phtaleïns und Phtalideïns durch folgende Formeln aus, denen noch die des Phtalins und Phtalidins beigesetzt werden mögen.



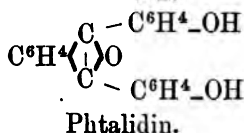
Phtaleïn.



Phtalin.

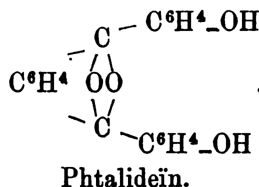


Phtalideïn.



Phtalidin.

oder:



Phtalideïn.

Benzhydrol oder Diphenylcarbinol, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5}{C^6H^5}\Big\rangle CHOH$, hat

A. Zagoumeny [1]) durch Erhitzen von Benzophenon mit alkoholischem Kali oder mit diesem und Zinkstaub dargestellt. Benzophenon in Essigsäure gelöst, der Einwirkung des Zinks ausgesetzt, verwandelt sich in Benzpinakon. Beim Erwärmen von Benzhydrol mit Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4 und 5 Vol. H^2O) im zugeschmolzenen Rohr auf 180°, entsteht der in rhombischen Prismen krystallisirende Benzhydroläther. Erhitzt man eine Lösung von Benzhydrol in Essigsäure mit starker, wässriger Salzsäure und Zink, so entsteht Tetraphenyläthan. A. Z. erklärt diesen Kohlenwasserstoff für identisch mit dem von Linnemann [2]) aus Bernsteinsäurebenzhydroläther beim Erhitzen gewonnenen, für welchen jedoch Linnemann die Formel $C^{13}H^{10}$ angibt. Städel [3]) bemerkt hiezu, dass Linnemann's Kohlenwasserstoff Tetraphenyläthylen sein müsse, weil erstens L's Analysen besser auf $C^{26}H^{20}$, als auf $C^{26}H^{22}$ passen, weil zweitens die Bildung von $C^{26}H^{22}$ aus Bernsteinsäurebenzhydroläther schwer verständlich sei und drittens Tetraphenyläthan entstehe, wenn Benzhydrol der Einwirkung stark wasserentziehender Agentien z. B. des PCl^3 unterworfen werde.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf **Chloracetylbenzol** oder Chloracetophenon, $C^6H^5\text{–}CO\text{–}CH^2Cl$, haben W. Städel und L. Rügheimer [4]) mehrere Producte erhalten. Kocht man Chloracetylbenzol mit wässerigem Ammoniak, so verwandelt sich rasch die ganze Masse in eine rothe, teigartige Substanz; dieselbe ist frei von Chlor, beim Uebergiessen mit Aether löst sie sich unter Zurücklassung eines aus glänzenden Blättchen bestehenden Rückstandes vollständig auf. Es ist noch nicht gelungen aus der ätherischen Lösung definirbare Producte zu erhalten. Die glänzenden Blättchen dagegen können leicht durch Krystallisation aus Weingeist, Benzol oder Eisessig ganz rein gewonnen werden. Sie haben dann die der Formel C^8H^7N entsprechende Zusammensetzung und sind dem Indol isomer. Wahrscheinlich ist die Constitution dieses Körpers entsprechend $C^6H^5\text{–}C\text{–}CH^2$;
\\N/
demnach ist er ein Vertreter einer ganz neuen Körperklasse, einer Art von Nitrilen, die sich dadurch von den ächten Nitrilen unterscheiden, dass Stickstoff an zwei unter sich gebundene Kohlenstoffatome gekettet ist. C^8H^7N schmilzt bei 194 bis 195°, sublimirt in prachtvoll perlmutterglänzenden Blättchen. In allen Lösungsmitteln ist es schwer löslich. In heisser conc. Salzsäure löst es sich auf, wird aber aus dieser theilweise schon beim Erkalten, vollständig beim Verdünnen mit Wasser

1) Ann. Ch. **184**, 174; der Name dieses Chemikers wird in den Correspondenzen Kuhlberg's in den Berl. Ber. mehrfach Sagumeny geschrieben.

2) Ann. Ch. Ph. **133**, 14.

3) Berl. Ber. **9**, 562.

4) Berl. Ber. **9**, 563; 564; 798; 1758.

wieder krystallisirt oder krystallinisch ausgeschieden. Ganz anders verläuft die Einwirkung des Ammoniaks in der Kälte und namentlich bei Ausschluss des Wassers.

Uebergiesst man Chloracetylbenzol mit alkoholischem Ammoniak, so beginnt sehr bald die Abscheidung von Salmiakkrystallen, doch ist selbst nach mehrtägigem Stehen nicht alles Chloracetylbenzol zersersetzt, dabei hat sich die Masse roth gefärbt, was auf die Bildung von Nebenproducten hinweist. Viel glatter verläuft die Reaction, wenn man Chloracetylbenzol in wenig Aether löst und trockenes Ammoniakgas einleitet. Es bilden sich dabei neben Salmiak zwei isomere Verbindungen $C^{16}H^{13}O^{2}Cl$; die eine schmilzt bei 116°, die andere bei 154°. W. St. und L. R. stellen für diese beiden Verbindungen die Formel $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^2Cl$ auf und erklären die Isomerie derselben nach bekannten Grundsätzen. Das Verhalten des Chloracetylbenzols gegen Rhodankalium siehe pag. 208.

Benzoylphenol, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}OH$, haben O. Doebner und W. Stackmann [1]) erhalten, als Sie Phenol (30 Gr.) mit Zinkoxyd (20 Gr.) vermischt, allmählig mit Benzotrichlorid (20 Gr.) zusammenbrachten. Anfänglich war die Reaction ziemlich heftig, schliesslich musste sie durch Erwärmen unterstützt werden. Die ganze Reactionsmasse wurde nach dem Erkalten mit Aether extrahirt und die so erhaltene Lösung alsdann destillirt. Nachdem der Aether überdestillirt war, wurde der Rückstand mit Wasserdampf behandelt; dabei gingen neben Phenol nicht unerhebliche Quantitäten von Benzoësäurephenyläther über; es blieb ein Rückstand aus dem durch Krystallisation aus Eisessig die obengenannte Verbindung rein gewonnen wurde. Das Benzoylphenol schmilzt bei 134°, ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Aus 50procentigem Alkohol krystallisirt es in grossen, zugespitzten Prismen; es löst sich in Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt.

p-Tolylphenylketon ist nach C. Bodewig [2]) dimorph. Es krystallisirt in hexagonalen und in monosymmetrischen Formen. Erstere Modification hatten Behr und van Dorp [3]), letztere Zincke [4]) und Kollarits und Merz [5]) erhalten. Erstere schmilzt bei 55°, letztere bei 59 bis 60°. Die hexagonale Modification lässt sich durch Schmelzen und Berühren mit einem Krystall der andern Modification in diese letztere überführen. Die umgekehrte Verwandlung ist nicht möglich. Die hexagonale Form stellt also die labilere, die mono-

1) Berl. Ber. **9,** 1918.
2) Pogg. Ann. **158,** 232.
3) Berl. Ber. **6,** 754.
4) Berl. Ber. **6,** 908.
5) Berl. Ber. **6,** 536.

symmetrische Form die stabilere Gleichgewichtslage der Molecüle im Krystall dar. Die hexagonalen Krystalle sind ausserdem dadurch von Interesse, dass sie ein ausgezeichnetes Beispiel von Hemimorphie, verbunden mit Pyroelectricität bilden, während die monosymmetrischen eine sehr starke Dispersion der optischen Axen, welche für verschiedene Farben in verschiedenen Ebenen liegen, darbieten. Die genaue Krystallbeschreibung siehe Abh.

α- und **β-Dibenzoylbenzol,** $C^6H^5_CO_C^6H^4_CO_C^6H^5$, entstehen durch Oxydation aus *α*- und *β*-Dibenzylbenzol[1]). Bei der Darstellung der *α*-Verbindung durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs mittelst CrO^3 in Eisessig erhält man 80 bis 90% der berechneten Ausbeute. Die *α*-Verbindung ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol löst sie sich schwer, leichter in heissem; beim Erkalten scheidet sie sich in flachen, glänzenden Nadeln oder Blättchen aus. Auch in Aether ist sie schwer löslich; die ätherische Lösung hinterlässt sie in Form grosser, prismatischer Nadeln; bessere Lösungsmittel sind $CHCl^3$ und Eisessig. Aus $CHCl^3$ wird sie in keilförmig zugespitzten Krystallen erhalten, aus heissem Eisessig in glänzenden, breiten Nadeln. Schmp. 159 bis 160°; ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern zersetzt sich beim Erhitzen unter Verbreitung eines Geruches nach Diphenyl (Th. Zincke[2]). Gibt bei Reduction mit Natriumamalgam einen schön krystallisirenden Alkohol, den Isoalkohol des *α*-Dibenzoylbenzols, $C^6H^5_CHOH_C^6H^4_CHOH_C^6H^5$, welcher als *α*-Dibenzhydrylbenzol bezeichnet werden kann. Derselbe krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in schönen, atlasglänzenden, weissen Nadeln, welche bei 171° schmelzen. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol, Aether, $CHCl^3$, Benzol leicht und in Natronlauge in geringer Menge löslich. Oxydirt mit CrO^3 gibt er das Keton. Beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid auf 150 bis 160° entsteht ein Diacetat, beim Erhitzen mit Eisessig ein Monacetat. Mit Acetylchlorid lässt sich kein Acetat darstellen. Diacetat, $C^{20}H^4(OC^2H^3O)^2$, krystallisirt in schönen, quadratischen Tafeln, welche bei 143 bis 144° schmelzen und sich leicht in heissem Alkohol lösen, weniger in kaltem, Aether und Eisessig. Das Monacetat $C^{20}H^{14}\left\langle{OH \atop OC^2H^3O}\right.$, krystallisirt in Warzen; Schmp. 94 bis 97°. Das Dibenzoat, bildet Warzen; Schmp. 185 bis 186°. — Bei der Reduction des *α*-Ketons (siehe oben) mit Zink und alkoholischer Salz- oder Schwefelsäure konnten keine krystallisirbaren Producte erhalten werden. Erhitzt man das *α*-Keton mit PCl^5, so verläuft bei 150° eine glatte Reaction, in Folge deren das Chlorid, $C^{20}H^{14}Cl^4$, entsteht,

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 301. 2) Berl. Ber. **9**, 31.

welches aus wasser- und alkoholfreiem Aether sehr leicht in schönen, gut ausgebildeten Krystallen, glasglänzenden Tafeln erhalten wird; Schmp. 91 bis 92°; wird durch siedendes Wasser, Alkohol oder Eisessig wieder in das Keton zurückverwandelt. (J. Wehnen [1]).) — Das β-Dibenzoylbenzol wird wie die α-Verbindung dargestellt; die Ausbeute ist jedoch bei weitem geringer, da ein grosser Theil des Kohlenwasserstoffs unter Bildung von CO^2 zerstört wird. Das β-Keton ist leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl^3$, Eisessig. Aus den drei ersten Lösungsmitteln erhält man es in grossen, rechtwinkligen Tafeln, von schwach gelber Farbe, die häufig trichterförmig aneinander gewachsen sind; Schmp. 145 bis 146°; nicht unzersetzt flüchtig (Zincke). Bei Einwirkung von Natriumamalgam sowohl wie von PCl^5 konnten keine glatten Resultate erhalten werden. Versuche, das β-Keton aus Phtalylchlorid, Benzol und Zink oder Phtalsäure-Anhydrid, Benzol und P^2O^5 darzustellen, gaben nicht das gewünschte Resultat. Im ersten Falle entstand Anthrachinon; im letzten, wie es scheint, β-Benzoylbenzoësäure. Benzylbenzol, Benzylchlorid und Zink geben hauptsächlich α-Dibenzylbenzol und nur wenig β-Dibenzylbenzol (Wehnen).

Ad. Baeyer [2]) veröffentlicht in einer ausführlichen Abhandlung die Resultate der in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten über **Fluoresceïn** und Phtaleïn-Orcin oder Orcin-phtaleïn. Ueber dieselben ist schon früher berichtet worden [3]). Die Abhandlung zerfällt in folgende Abschnitte: Geschichtliches über Fluoresceïn; Darstellung des Fluoresceïns; Eigenschaften des Fluoresceïns; Salze des Fluoresceïns; Constitution des Fluoresceïns; Diacetylfluoresceïn; Dibenzoylfluoresceïn; Monäthylfluoresceïn (hellgelbe Nadeln, Schmp. 155 bis 156°); Diäthylfluoresceïn (hellgelbe Tafeln); Chlorid des Fluoresceïns; Reduction dieses Chlorids; Bildung von $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO_C^6H^3(OH)^2\\CO_C^6H^3(OH)^2\end{matrix}\right.$ (sehr unbeständige Verbindung) aus Fluoresceïn; Abspaltung von zwei Molecülen Resorcin aus dem Fluoresceïn. (Monoresorcinphtaleïn, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO_C^6H^3(OH)^2\\COOH\end{matrix}\right.$, nicht ganz rein erhalten, grosse, stark gestreifte, gelbliche Krystalle; Schmp. ca. 200°; für sich über seinen Schmelzpunkt erhitzt, geht es in Fluoresceïn und Phtalsäure über; ebenso liefert es beim Erhitzen mit 1 Mol. Resorcin Fluoresceïn; schmelzendes Kali spaltet es in Resorcin und Phtalsäure resp. deren Zersetzungsproducte); Reduction des Fluoresceïns zu Fluorescin; Verhalten des Fluoresceïns zu Ferridcyankalium, verd.

---

1) Berl. Ber. **9**, 309.
2) Ann. Ch. **183**, 1 bis 75.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 430 b[is]
1875, 331.

und conc. HNO^3, Cl, Br, Jod, HJ, PCl^3, conc. Schwefelsäure; Dinitrofluoresceïn (bis jetzt nicht krystallisirt erhalten); Diacetyldinitrofluoresceïn (schwach gelbliche Nadeln); Hydrat des Dinitrofluoresceïns (beim Erhitzen der Diacetylverbindung mit viel verdünnter Kali- oder Natronlauge erhalten, schön rothe, stark glänzende Krystalle); Tetranitrofluoresceïn; Reduction des Di- und Tetranitrofluoresceïns (es entstehen Amidoderivate mit basischem Charakter, deren Formeln nicht angegeben sind); Monobromfluoresceïn (nicht krystallisirt erhalten); Dibromfluoresceïn (rothbraune, derbe Nadeln; Schmp. 260 bis 270°); Diacetyldibromfluoresceïn (farblose Nadeln; Schmp. ca. 208 bis 210°); Tetrabromfluoresceïn [Krystallbeschreibung des Kaliumsalzes, $C^{20}H^6Br^4K^2O^5 + 5H^2O$, triklin, (Groth) Ammonium-, Barium-, Calcium-, Cadmium-, Silber- und Bleisalz]; Monäthyltetrabromfluoresceïn oder Erythrin (entsteht beim Erhitzen von Tetrabromfluoresceïnkalium mit Alkohol und ätherschwefelsaurem Kalium oder mit Aethylbromid; rothe, warzige Krystalle; bildet ein schönes, anscheinend in Rhomboëdern krystallisirendes Kaliumsalz, ferner ein Silber- und Bleisalz); Farbloses Monäthyltetrabromfluoresceïn (aus Tetrabromfluoresceïnsilber bei Einwirkung von Aethylbromid oder -jodid, neben dem Diäthyläther; bildet feine, gelbe Nadeln); Diäthyltetrabromfluoresceïn (kleine Krystalle, scheinbar Rhomboëder von rother Farbe); Monomethyltetrabromfluoresceïn (kleine, rothe Kryställchen mit grüner Oberflächenfarbe); Acetyltetrabromfluoresceïn (farblose Nadeln); Chlorid des Tetrabromfluoresceïns, $C^{20}H^6Br^4O^3Cl^2$ (aus Tetrabromfluoresceïn und PCl^5; farblose Nadeln); Einwirkung der Alkalien auf Tetrabromfluoresceïn und Entstehung des Hydrates des Tetrabromfluoresceïns, des Dibrommonoresorcinphtaleïns (farblose, rhombische Tafeln; Schmp. 218 bis 220°) und des Dibromresorcins hierbei; Reduction des Tetrabromfluoresceïns; Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf Tetrabromfluoresceïn; Bromnitrosubstitutionsproducte des Fluoresceïns (werden sowohl erhalten durch Einwirkung von Brom auf Nitroproducte, als auch von Salpetersäure auf Bromproducte, wobei bemerkenswerth ist, dass sowohl Brom die Nitrogruppe, als auch die Nitrogruppe Brom verdrängen kann. Dibromdinitrofluoresceïn bildet derbe, gelbe Nadeln); **Orcinphtaleïn.**

Eosin wird bei Berührung mit Collodium sofort entfärbt. Von Schiessbaumwolle wird es aus einer wässerigen Lösung nicht aufgenommen. (R. Wagner [1]).

1) Jahr... ...nol. J. **220**, 182.

Fr. Krüger [1]) verwendet Fluoresceïn als Indicator bei alkalimetrischen und acidimetrischen Bestimmungen.

C. Forst und Th. Zincke [2]) haben in einer ausführlichen Abhandlung die Resultate Ihrer Untersuchungen über die **Hydrobenzoïne** und Stilbenalkohole [3]) zusammengestellt. Es werden beschrieben: Die Hydrobenzoïne aus Bittermandelöl; aus Benzoïn und Benzil; aus Stilbenbromid; die Einwirkung von Silberacetat, von Kaliumacetat und Eisessig, von Kaliumacetat und Alkohol, von Silberbenzoat und von Silberoxalat auf Stilbenbromid; Hydrobenzoïnmonacetat und -diacetat; Hydrobenzoïnmonobenzoat und -dibenzoat; Isohydrobenzoïn, -monacetat und -diacetat, -monobenzoat und dibenzoat. Von Hydrobenzoïn, Hydrobenzoïndiacetat, Isohydrobenzoïn und Isohydrobenzoïdiacetat werden Krystallbeschreibungen (von Bodewig) beigefügt. Ferner enthält die Abhandlung die theoretischen Betrachtungen, welche von den Verff. schon früher mitgetheilt worden waren, zusammengestellt. Als Endresultat der Arbeit kann behauptet werden, »dass sich aus dem Bittermandelöl, dem Benzoïn und dem Stilben nach den bekannten Methoden nur zwei Alkohole erhalten lassen: das Hydrobenzoïn von Zinin und das Isohydrobenzoïn von Fittig und Amman. Aus dem Bittermandelöl entstehen beide gleichzeitig, aus dem Benzoïn entsteht nur Hydrobenzoïn und aus dem Stilbenbromid endlich kann man je nach den Versuchsbedingungen einen Alkohol oder beide erhalten.« »Die Möglichkeit eines Uebergangs von Isohydrobenzoïn in Hydrobenzoïn unterliegt keinem Zweifel.«

Eine Abhandlung von Th. Zincke [4]) enthält sehr interessante Betrachtungen über die Constitution und Umsetzung der Pinakoline und über die Constitution der beiden Hydrobenzoïne. Beide Hydrobenzoïne spalten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Wasser ab und geben zunächst einen flüssigen und je einen krystallisirbaren Körper. Der flüssige, mit Wasserdämpfen flüchtige Körper entsteht aus beiden Hydrobenzoïnen. Er liefert bei der Oxydation Benzophenon und Th. Z. gibt ihm die Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5}{C^6H^5}\rangle CH_CHO$. Der nicht flüchtige, aus Hydrobenzoïn entstehende krystallisirende Körper krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln, welche bei 131 bis 132° schmelzen; ist in kaltem Alkohol verhältnissmässig schwer,

1) Berl. Ber. **9**, 1572.
2) Ann. Ch. **182**, 246.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 384; 1875, 326; 327.
4) Berl. Ber. **9**, 1769.

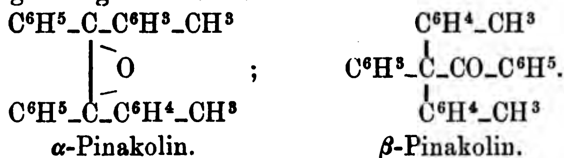
in Aether leichter löslich; aus Aether krystallisirt er in grossen, schön ausgebildeten, anscheinend rhombischen Krystallen. Der nicht flüchtige, krystallisirende Körper aus Isohydrobenzoïn schmilzt bei 100 bis 101°; er ist in Alkohol und Aether leichter löslich. Krystallisirt aus Alkohol in kugeligen, aus kleinen, glänzenden Kryställchen bestehenden Aggregaten, aus Aether werden prachtvolle, grosse monokline Krystalle erhalten. Gegen Oxydationsmittel verhalten sich beide Körper ganz gleich. $K^2Cr^2O^7$ und verd. H^2SO^4 wirken langsam unter Bildung von wenig Benzoësäure; CrO^3 in Eisessig wirkt rascher; aber auch hier tritt keine tiefere Spaltung ein; man erhält gut krystallisirende, indifferente Oxydationsproducte; C^6H^5CHO und Benzoësäure treten nur in sehr geringer Menge auf. Th. Z. hält die beiden Verbindungen für physikalisch isomere und gibt beiden die Formel $\begin{matrix} C^6H^5\text{–}CH \\ | \\ C^6H^5\text{–}CH \end{matrix}\rangle O$. Daraus leitet dann Zincke für Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoin die gleiche Formel $\begin{matrix} C^6H^5\text{–}CHOH \\ | \\ C^6H^5\text{–}CHOH \end{matrix}$ ab. Bezüglich der theorethischen Begründung dieser Formel siehe die Abhandlung.

Aus p-Tolylphenylketon hat Wilh. Thörner[1]) durch Einwirkung von Chlor in der Wärme folgende Chloride dargestellt: p-Benzoylbenzylchlorid, $C^6H^5\text{–}CO\text{–}C^6H^4\text{–}CH^2Cl$, (bei 95 bis 110° entstehend) schöne, weisse Prismen oder lange, glänzende Nadeln; Schmp. 97 bis 98°; leicht löslich in $CHCl^3$, CS^2, Toluol und heissem, schwer in kaltem Alkohol und in Aether, sublimirt in flachen Nadeln vom Schmp. 93 bis 94°. p-Benzoylbenzalchlorid, $C^6H^5\text{–}CO\text{–}C^6H^4\text{–}CHCl^2$ (bei 120 bis 140° entstehend), krystallisirt aus Alkohol in schönen, grossen, perlmutterglänzenden Blättchen; Schmp. 94 bis 95°; leicht löslich in $CHCl^3$, CS^2, Aether und heissem Alkohol, weniger in kaltem. Sublimirt in glänzenden Blättchen vom Schmp. 85 bis 86°. p-Benzoylbenzotrichlorid, $C^6H^5\text{–}CO\text{–}C^6H^4\text{–}CCl^3$ (bei 150 bis 160° entstehend), krystallisirt aus Eisessig in schönen, kleinen, seideglänzenden Blättchen, Schmp. 107 bis 107½. Leicht löslich in Aether, Benzol, heissem Alkohol und Eisessig. In Wasser unlöslich, gibt es beim Kochen mit demselben, rascher bei 180° Salzsäure und p-Benzoylbenzoësäure. Phosphorsuperchlorid erzeugte aus diesem Chlorid das Pentachlorid, $C^6H^5\text{–}CCl^2\text{–}C^6H^4\text{–}CCl^3$, welches aus Aether krystallisirt, rechteckige diagonal gestreifte, dünne, glänzendweisse Blättchen darstellt; Schmp. 79 bis 80°. Leicht löslich in Eisessig, CS^2 etc., unlöslich in Wasser, gibt beim Kochen

---

1) Berl. Ber. **9**, 482; 1738.

mit Alkalien oder HNO^3: p-Benzoylbenzoësäure. Nicht sublimirbar. — Nascirender Wasserstoff (Zink und HCl) entzieht dem p-Tolylphenylketon 1 Atom Sauerstoff und es entstehen zwei Verbindungen, welche W. Th. als α- und β-Pinakolin bezeichnet. — Das α-Pinakolin des p-Tolylphenylketons bildet sich leicht und fast in theoretisch berechneter Menge, wenn man mit einer sehr verdünnten Lösung des Ketons in 75procentigem Alkohol arbeitet und für eine lebhafte Wasserstoffentwicklung sorgt. Nachdem man etwa eine Stunde im Kochen erhalten hat, filtrirt man von den ausgeschiedenen Krystallen ab und krystallisirt dieselben aus Alkohol um. Man erhält schneeweisse, mikroskopische Nadeln, die bei 214 bis 215° schmelzen. Uebergiesst man jedoch p-Tolylphenylketon mit wenig absolutem Alkohol, setzt Zink und Salzsäure zu und erwärmt auf dem Sandbade, so tritt erst nach längerer Zeit eine sichtbare Einwirkung ein und das sich bildende β-Pinakolin überzieht in kleinen Würfeln das Zink; man lässt die Reaction einige Tage dauern. Aus Alkohol krystallisirt das β-Pinakolin in schön ausgebildeten, das Licht stark brechenden quadratischen Tafeln; Schmp. 136 bis 137°. Beim Trocknen werden diese Krystalle trüber und am Lichte gelb. Beide Pinakoline sind leicht löslich in CS^2, $CHCl^3$, Toluol und heissem Eisessig, schwer löslich in heissem Alkohol und in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. α-Pinakolin verwandelt sich fast quantitativ in β-Pinacolin beim Behandeln mit Benzoylchlorid im Wasserbad oder beim Erhitzen mit HCl, HJ oder Eisessig auf 150 bis 160°. Das β-Pinakolin bleibt bei allen diesen Versuchen unverändert. Oxydirt man α-Pinakolin mit CrO^3 in Eisessig so entsteht sehr glatt p-Tolylphenylketon. β-Pinakolin dagegen gibt unter gleichen Bedingungen eine Säure, $C^{22}H^{20}O^2$, welche getrocknet ein weisses, amorphes Pulver darstellt. Säure sowohl wie Salze sind nicht krystallisirbar. Erhitzt man die beiden Pinakoline mit HJ und P auf 210 bis 220° 7 bis 8 Stunden lang, so bildet sich ein, in schneeweissen Kryställchen erscheinender, bei 213 bis 213,5° schmelzender Kohlenwasserstoff $C^{28}H^{26}$. W. Th. stellt auf Grund dieser Beobachtungen folgende Formel auf:



α-Pinakolin. β-Pinakolin.

Auf die Begründung dieser Formeln sei verwiesen.

Nach Emil Fischer und Otto Fischer [1]) hat das Gold-

1) Berl. Ber. 9, 891.

doppelsalz der Diazoverbindung aus **Rosanilin** die Formel $C^{20}H^{18}N^{6}Cl^{3}+3AuCl^{3}+H^{2}O$. Daraus lässt sich Rosolsäure nicht gewinnen, weil dieselbe wahrscheinlich durch das Goldchlorid oxydirt wird. Das Golddoppelsalz der Diazoverbindung aus Hydrocyanrosanilin hat die Formel $C^{20}H^{14}(CN)N^{6}Cl^{3}+3AuCl^{3}$. Daraus folgern E. F. und O. F. das Hydrocyanrosanilin sei $C^{20}H^{14}(CN)(NH^{2})^{3}$ und Rosanilin, $C^{20}H^{13}(NH^{2})^{3}$. Das Golddoppelsalz einer Diazoverbindung aus Leukanilin gab die Formel $C^{20}H^{15}N^{6}Cl^{3}+3AuCl^{3}+H^{2}O$. Schliesslich konnte Leukanilin durch Aethylnitrit in einen Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{18}$ überführt werden, der verschieden ist von den beiden Kohlenwasserstoffen die Zincke α- und β-Dibenzylbenzol nennt. $C^{20}H^{18}$ aus Leukanilin krystallisirt in kleinen Prismen; Schmp. 58°; Sdp. weit über 360°. Gibt schlecht krystallisirende Nitro- und Bromverbindungen. Bei Oxydation liefert es ein in Blättchen krystallisirendes bei 143° erweichendes, bei 148 bis 149° vollständig geschmolzenes Keton, $C^{20}H^{16}O$. Karl Zulkowsky [1]) macht hiezu einige Bemerkungen, auf welche ebenso verwiesen sei, wie auf die theoretischen Auseinandersetzungen in der Abhandlung von E. F. und O. F.

Rosolsäure entsteht nach Reimer und Tiemann [2]) neben Salicyl- und p-Oxybenzoëaldehyd beim Erhitzen von Kalium- oder Natriumphenol mit Chloroform (siehe pag. 267). C. Liebermann und F. Schwarzer [3]) constatirten die Bildung von Rosolsäure bei Einwirkung conc. Schwefelsäure auf ein Gemisch von 1 Theil Phenol und 2½ Theil Salicylaldehyd. C. L. und F. Sch. erklären auf Grund dieser Beobachtung die Bildung von Rosolsäure aus Phenol und Oxalsäure dahin, dass Sie die Bildung von Salicylaldehyd (entstanden aus Phenol und nascirendem CO) annehmen, welches Aldehyd alsdann mit Phenol in Reaction träte.

P. Guyot und R. Bidaux [4]) beschreiben ein Verfahren zur Nachweisung von Rosolsäure neben Fuchsin, welches darauf beruht, dass eine essigsaure Lösung von Rosolsäure an Aether diese Säure abgibt, wobei der Aether gelb wird und nach dem Schütteln mit wässrigem Ammoniak diesem eine rosa Färbung ertheilt, während eine Fuchsinlösung beim Schütteln mit Aether nach Zusatz von Essigsäure diesen roth färbt, welche Färbung beim Schütteln des Aethers mit überschüssigem Ammoniak vollständig verschwindet. Auf Schiessbaumwolle lassen sich aus wässrigen Lösungen sowohl Fuchsin als auch Rosolsäure fixiren. Die Schiessbaumwolle wird durch beide Substanzen rosa gefärbt.

---

1) Berl. Ber. **9**, 1073.
2) Berl. Ber. **9**, 827.
3) Berl. Ber. **9**, 800.
4) Compt. rend. **83**, 982.

Krystallbeschreibung des **Leukaurins** von W. J. Lewis [1]).

Säuren der Diphenylmethangruppe.

F. Rotering und Th. Zincke [2]) theilen einige Beobachtungen über Umwandlung aromatischer Oxysäuren in Hydrosäuren durch Einwirkung von Natriumamalgam mit.

Wird β-Benzoylbenzoësäure der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff, aus Zink und Salzsäure oder aus Natriumamalgam unterworfen, so entseht, im ersten Falle direct, im zweiten Falle nach Ansäuren der Reactionsmasse das **Anhydrid der β-Benzhydrylbenzoësäure,** $C^6H^5_CH_C^6H^4$. Dasselbe ist in Wasser fast ganz un-

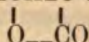


löslich; in kaltem Alkohol schwer, in heissem und in Aether leichter löslich; farblose Prismen meist kreuzweise verwachsen; aus heisser verdünnter Essigsäure krystallisirt es in aneinandergereihten Blättchen; Schmp. 115°; gibt bei höherer Temperatur ein der Benzoësäure ähnliches Sublimat, das bei 115° schmilzt; Oxydation führt es in β-Benzoylbenzoësäure über. Erst beim längeren Erwärmen mit kohlensauren Alkalien löst sich das Anhydrid. Ammoniak ist ohne Wirkung, Barytwasser oder Kalkhydrat sowie die fixen kaustischen Alkalien lösen nur allmählig. Wurde das Anhydrid (1 Mol.) mit PCl^5 (2 Mol.) so lange auf 140° erhitzt, als noch reichliche HCl-entwicklung stattfand, so hatte sich Anthrachinon gebildet, dem zwischen 200 und 215° schmelzende lange, goldgelbe Nadeln einer gechlorten Verbindung beigemengt waren. — Wird β-Benzoylbenzoësäure längere Zeit der Einwirkung von Natriumamalgam ausgesetzt so geht sie in β-Benzylbenzoësäure, $C^6H^5_CH^2_C^6H^4_COOH$, über, welche aus heissem, verdünntem Weingeist in feinen, glänzenden Nadeln krystallisirt; Schmp. 114°, unzersetzt sublimirbar. In Alkohol, Aether, Benzol leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Bariumsalz, $+5\frac{1}{2}H^2O$, Nadeln. Calciumsalz, $+2H^2O$, flockiges Pulver, aus Alkohol krystallisirt $+3\frac{1}{2}H^2O$, lange, glänzende Nadeln. Silbersalz, amorpher Niederschlag. Methyläther, farblose dicke Flüssigkeit. (F. Rotering und Th. Zincke.) [3])

Benzoylisophtalsäure, $C^6H^5CO_C^6H^3\langle{}^{COOH}_{COOH}$, hat A. Blatzbecker [4]) durch Oxydation des Benzylisoxylols (aus Benzyl-

1) Ch. Soc. J. [2], **13,** 1147.
2) Berl. Ber. **9,** 312.
3) Berl. Ber. **9,** 631; siehe auch Jahresb. f. r. Ch. 1875, 335.
4) Berl. Ber. **9,** 1761.

chlorid Isoxylol und Kupfer dargestellt, farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit; Sdp. 283°) neben harzigen, saueren Charakter besitzenden Substanzen erhalten. Sie bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, krystallisirt aus einer mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung in prismatischen Krystallen, die zu Krusten gehäuft sind. Schmp. 278 bis 280°; sublimirt höher erhizt fast ganz unzersetzt. Kaliumsalz, anscheinend quadratische Tafeln, leicht löslich. Bariumsalz $+H^2O$, leicht lösliche Nadeln. Calciumsalz, $+H^2O$, Nadeln. Silbersalz, unlöslich. Aethyläther, aus Silbersalz und C^2H^5J, lange, farblose Nadeln, in Aether und $CHCl^3$ leicht, in Alkohol etwas schwierig löslich; Schmp. 95°. Methyläther, dem vorigen ähnlich; Schmp. 117 bis 118°. Die Säure wird durch Zink und Salzsäure in das **Anhydrid der Benzhydrylisophtalsäure,** $C^6H^5\text{-}CH\text{-}C^6H^3\text{-}COOH$, verwandelt. Dasselbe kry-



stallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in schönen, feinen Nadeln, aus heissem, absolutem Alkohol in dickeren Nadeln; in Alkohol, Aether, $CHCl^3$ löslich. Schmp. 206 bis 207°; höher erhitzt sublimirt es, scheinbar nicht ohne Zersetzung. Bariumsalz, $(C^{15}H^9O^4)^2Ba + 2\frac{1}{2}H^2O$, glänzende Nadeln. Calciumsalz, als Gallerte aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt. Silbersalz, weisses Pulver. Aethyläther, schöne, glänzende Täfelchen; Schmp. 114 bis 115°. Durch längere Einwirkung von Natriumamalgam auf das Anhydrid der Benzhydrylisophtalsäure erzielt man die **Benzylisophtalsäure,** $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C^6H^3\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$, weisses, krystallinisches Pulver; krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in feinen, kleinen Nädelchen; Schmp. 242 bis 243°. Bariumsalz, krystallinisches Pulver; ebenso Calciumsalz. Silbersalz, weisses Pulver. Aethyläther, Oel.

Terpene und Campher.

Terpene.

J. Riban [1]) hat den Schluss seiner Abhandlung über **Terpene** geliefert. Diese vierte Abhandlung enthält:

1) Vergleichung der Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$, vom physikalischen Standpunkte aus. a) Siedepunkte, b) Drehungsvermögen, c) Brechungsindices, d) Dichtigkeiten bei verschiedenen Temperaturen.

2) Vergleichung der Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$, vom chemischen Standpunkte aus. a) Vergleichung der festen Chlorhydrate, $C^{10}H^{16}HCl$

1) Ann. chim. phys. [5] **6**, 473 bis 493. 2) Vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 335.

(Schmelzpunkt, Wirkung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100°). b) Abhängigkeit der Zersetzung der Chlorhydrate $C^{10}H^{16}HCl$ durch Wasser bei 100° von der Zeit. c) Diagnose der Chlorhydrate $C^{10}H^{16}HCl$.

3) Classification der Kohlenwasserstoffe. $C^{10}H^{16}$.

Terpentinöl. (G. Papasogli [1]).) Lässt man Terpentinöl unter öfterem Umschütteln Monate lang mit Natrium in Berührung, so erhält das Natriumsalz einer Säure. Diese, aus dem Bleisalz dargestellt, ist krystallinisch, in Alkohol, Aether und kochendem Wasser löslich; schmilzt gegen 97°. — Aus Tetrbromtereben, $C^{10}H^{12}Br^4$, konnte P. das Brom durch Natrium nicht abscheiden. — Durch Einwirkung von Chlor auf das Chlorhydrat, $C^{10}H^{16}HCl$, bis zu beginnendem Schmelzen wurde die Verbindung $C^{10}H^{15}Cl\ HCl$ erhalten. Dieses Chlorhydrat des Monochlorterebens schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei etwa 107°. — Das Bromhydrat, $C^{10}H^{16}\ HBr$, schmilzt bei 80°. — P. ist der Ansicht, dass die Wirkungen des Terpentinöls, welche man bis jezt als auf Ozonbildung beruhend, betrachtet hat, vielmehr der Bildung von Oxyden des Stickstoffes zuzuschreiben seien. Die Bildung dieser Oxyde werde dadurch begünstigt, dass Stickstoff und Sauerstoff von Terpentinöl in grosser Menge absorbirt werden. Ozon wird durch Terpentinöl zerstört.

Terpentinöl liefert wie das Cymol bei durchgreifender Chlorirung (pag. 106) Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlorbenzol (G. Ruoff [2])). Beim Durchleiten seines Dampfes durch eine glühende Röhre liefert es neben anderen Kohlenwasserstoffen Naphtalin. (G. Schultz [3]).)

Die Oxydation des Terpentinöls durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Wasser hat Ch. T. Kingzett [4]) von Neuem untersucht und konnte derselbe seine früheren Angaben [5]) durchaus bestätigen. Er stellt ausserdem fest, dass die bei der Oxydation erhaltene wässerige Lösung stark antiseptisch wirkt.

Reinhard von der Velden und E. Baumann [6]) haben constatirt, dass reines Terpentinöl und andere der Klasse der Terpene zugehörigen ätherischen Oele im Organismus keine gepaarte Schwefelsäure erzeugen.

Beim Behandeln des gewöhnlichen Camphers mit einer unzureichenden Menge alkoholischen Kalis erhielt J. de Montgolfier [7])

---

1) Gaz. ch. it. **6**, 538. Ausz. Berl. Ber. **10**, 84.
2) Berl. Ber. **9**, 1490.
3) Berl. Ber. **9**, 548.
4) Ch. News. **34**, 127; 135.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 440; 1875, 400.
6) Berl. Ber. **9**, 1746.
7) Bull. soc. chim. **25**, 17; Compt. rend. **83**, 341; Berl. Ber. **9**, 194; **1444**.

ein **Borneol**, welches das Drehungsvermögen $=+9^{\circ},6$ besass und bei der Oxydation wieder Campher von dem ursprünglichen Drehungsvermögen lieferte. Andererseits besass der bei der Behandlung mit alkoholischem Kali unangegriffen gebliebene Campher das anfängliche Drehungsvermögen. Der Rosmarincampher $[(\alpha)_D=+10^{\circ},5]$ gab, wenn man ihn auf ähnliche Weise durch alkoholisches Kalium vollständig in Borneol verwandelte, ein Borneol, dessen Drehungsvermögen einmal $=-2^{\circ},66$, das andere Mal $=-1^{\circ},75$ war, und bei der Oxydation einen Campher regenerirte vom Drehungsvermögen $=+4^{\circ},7$. Das Drehungsvermögen des unangegriffen gebliebenen Theils des Rosmarincamphers war auf $+13^{\circ}$ gestiegen. Dieser Campher scheint demnach ein Gemenge zu sein. Bekanntlich differiren die Angaben über das Rotationsvermögen der verschiedenen Borneole sehr stark $[(\alpha)_D=2^{\circ}36'$ bis $37^{\circ}]$ und man weiss, dass bei einer und derselben Bereitungsweise, unter scheinbar gleichen Umständen Producte von verschiedenem Rotationsvermögen erhalten werden. Bei der Bereitung des Borneols durch Einwirkung von Natrium auf Campher scheint die Temperatur der Reaction ohne Einfluss zu sein. Bei der Darstellungsweise durch Einwirkung alkoholischen Kalis auf Campher erhält man Producte mit um so grösserem Drehungsvermögen je schwächer der angewandte Alkohol war. Die Borneole von dem verschiedensten Drehungsvermögen ($1^{\circ},30'$ bis 37°) liefern bei der Oxydation mit Salpetersäure ein und denselben Campher ($\alpha_D=41$ bis 44°). Verwandelt man die auf das Licht wenig wirksamen Borneole durch Erhitzen mit Stearinsäure in Stearinsäureäther, so zeigt der nicht verbundene Theil seine ursprüngliche Rotation, während das in Reaction getretene Borneol bedeutend an Drehungsvermögen gewonnen hat, und diese Zunahme ist um so beträchtlicher, je höher die bei der Aetherification angewandte Temperatur war. Erhitzte man Borneol mit dem doppelten seines Gewichts an Stearinsäure auf 200°, so hatte sich ein Theil ätherificirt. Die verbundenen Theile hatten ein Drehungsvermögen $=22^{\circ},18$, die unverbundenen $=15^{\circ}$, das ursprüngliche Borneol $=14^{\circ},35$. Erhitzte man stärker, so konnten aus einem Borneol ($\alpha=1^{\circ}42'$) bei Temperaturen von 200°, 250° und 275° die resp. Drehungsvermögen gleich $9^{\circ}36'$, $20^{\circ}26'$ und $31^{\circ}37'$ erhalten werden. Ja wenn man die beiden letztern Sorten Borneol noch einmal mit Stearinsäure auf 275° erhitzte, stieg deren Rotationsvermögen auf 37°.

Das **Terpen des Petersilienöls** siedet bei 160 bis 164°; spec. Gew. 0,865 bei 12°. Das Rotationsvermögen einer 100 Mm. langen Schicht ist $\varrho_D=-30,8^{\circ}$. Conc. Salzsäure bräunt das Terpen; es bildet sich weder ein krystallisirtes Chlorhydrat noch ein Terpin. Nach längerem Stehen mit conc. HCl in der Winterkälte und Aus-

breiten auf einem Teller und Verdünnen mit Alkohol schieden sich bei 115 bis 116° schmelzende Krystalle eines Chlorhydrats ab, das einen starken Camphergeruch besass. Beim Erhitzen mit Jod bildet sich ein Kohlenwasserstoff, der durch Oxydation in p-Toluylsäure überführt wurde und wahrscheinlich Cymol war (E. v. Gerichten [1])).

Das **Cubebenöl** (frisch dargestellt) enthält nach A. Oglialoro [2]): 1) Eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoffs, $C^{10}H^{16}$. Sdp. 158 bis 163°. Linksdrehend: —35°,5 in 100 Mm. langer Schicht. 2) Einen Kohlenwasserstoff, $C^{15}H^{24}$. Sdp. 264 bis 265°. Linksdrehend (—44°,3 für 100 Mm.). Sp. Gew. 0,9289 bei 0°. Chlorhydrat, $C^{15}H^{24}$ 2HCl krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt gegen 118°, liefert mit Wasser (bei 170 bis 180°) wieder den Kohlenwasserstoff. 3) Einen bei 262 bis 263° siedenden Kohlenwasserstoff weit weniger linksdrehend. Verbindet sich nicht mit HCl. Vielleicht ebenfalls $C^{15}H^{24}$.

Victor Meyer und Fr. V. Spitzer [3]) berichteten über einen aus Campherchlorid Jodäthyl und Natrium erhaltenen krystallinischen Kohlenwasserstoff, dem sie den Namen **Aeterpen** und die Formel $C^{10}H^{15}_C^2H^5$ beilegten. Inzwischen haben jedoch V. Meyer und C. Petri [4]) sowohl wie Fr. V. Spitzer [5]) mitgetheilt, dass das vermeintliche Aeterpen eine krystallinische Modification des Terpens ist, über welche Letzterer weitere Mittheilungen verspricht.

Campher.

H. Landolt [6]) bestimmte das Rotationsvermögen des reinen **Camphers** zu $[\alpha]_D = 55°,6 \mp 0°,4$. Es wurden Lösungen von Campher in folgenden Lösungsmitteln untersucht: Essigsäure, Essigäther, Monochloressigäther, Benzol, Dimethylanilin, Holzgeist, Alkohol und stets mehrere verschiedene Concentrationen angewandt. Aus je drei Beobachtungen liessen sich Interpolationsformeln für die Rotation jeder einzelnen Lösung und jeden Verdünnungsgrad berechnen, welche durch Ausdehnung auf solche Lösungen in denen die Menge des Lösungsmittels gleich Null war, also auf reine Substanz die spec. Rotation des reinen Camphers ergaben. Die aus den an Lösungen mit verschiedenem Lösungsmittel beobachteten Zahlen abgeleiteten Werthe der Rotation des reinen Camphers weichen unter einander nur sehr wenig ab, obgleich die Extrapolation nach q=0 (wo q den

1) Berl. Ber. **9**, 258.
2) Gaz. ch. it. **5**, 467. Ausz. Berl. Ber. **8**, 1357.
3) Berl. Ber. **9**, 877.
4) Berl. Ber. **10**, 990.
5) Berl. Ber. **10**, 1034.
6) Berl. Ber. **9**, 914.

Procentgehalt einer Lösung an Lösungsmittel bedeutet) in einigen Fällen 35 bis 50 % betrugen.

Campher liefert bei durchgreifender Chlorirung (pag. 106) Perchlorbenzol, Perchloräthan und Perchlormethan (G. Ruoff [1]).

Die Krystalle des **Monobromcamphers**, welche Clin [2]) dargestellt hat, sind nach C. Friedel [3]) kleine rhombische Prismen mit hemiëdrischen Formen.

Nach F. A. Flückiger [4]) ist im **Curcumaöl** kein **Carvol** enthalten, wie aus Bolley's Angaben [5]) zu schliessen ist. Bei Gelegenheit dieser Mittheilung verbreitet sich F. A. F. ausführlicher über die in der Natur vorkommenden Oele $C^{10}H^{14}O$. Er bespricht das Muscatnussöl, Eucalyptusöl, das Oel von Anethum graveolens, das Oel der Krauseminze (Spearmint) und der Pfefferminze.

Das Stearopten des Matico-Oeles, der sog. Matico-Campher bildet hexagonale Krystalle, welche C. Hintze [6]) eingehend untersucht hat.

Camphinsäure, $C^{10}H^{16}O^2$, hat J. de Montgolfier [7]) durch Oxydation des Camphers in der Weise gebildet, dass er einen trocknen Luftstrom durch eine siedende Lösung von Natriumcampher in Benzin (Sdp. ca. 125°) leitete; die Lösung bräunte sich dabei sehr stark; nach Beendigung der Reaction wurde das Benzin abdestillirt, die rückständige Masse in Wasser gelöst und durch Säure zersetzt. Neben der Camphinsäure bildet sich übrigens bei dieser Reaction etwas Camphersäure und eine feste, harzartige Masse. Die Camphinsäure bildete ein Kupfersalz, $(C^{10}H^{15}O^2)^2Cu$, ein grünes, bei 140° beständiges Pulver, über 140° erhitzt schmilzt es zu einer schwarzen Flüssigkeit und dann zersetzt es sich. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform etc. Alkohol scheint übrigens das Kupfersalz zu zersetzen. Destillirt man das oben erwähnte Harz so bildet sich Camphersäure-Anhydrid, $C^{10}H^{14}O^3$ (Schmp. 213 bis 215°). Eine alkalische Lösung von Camphinsäure absorbirt Sauerstoff, wenn man sie längere Zeit auf 100° erhitzt. Fassbare Producte wurden hierbei nicht erhalten. Verwendet man jedoch übermangansaures Kalium zur Oxydation so entstehen Camphersäure, $C^{10}H^{16}O^4$, wenig Essigsäure, eine bei 175° schmelzende Säure, wahrscheinlich p-Toluylsäure und endlich eine als Oxycamphinsäure bezeichnete, flüssige, farblose Substanz.

---

1) Berl. Ber. **9**, 1499.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 344.
3) Berl. Ber. **9**, 69.
4) N. Rep. Ph. **25**, 280; Berl. Ber. **9**, 468.
5) J. pr. Ch. **103**, 474 (1868).
6) Pogg. Ann. **157**, 127.
7) Bull. soc. chim. **25**, 13.

Camphersäuredimethyläther, $C^{10}H^{14}(CH^3)^2O^4$; aus camphersaurem Silber und Methyljodid, ist eine ölige, farblose Flüssigkeit; schwerer als Wasser, bei 268° unter theilweiser Zersetzung siedend. Aethyläther. $C^{10}H^{14}(C^2H^5)^2O^4$, flüssig; spec. Gew. 1,072 bei 22°, 1,070 bei 25°; scheint sich schon bei Berührung mit Wasser zu zersetzen. Ammoniak verwandelt ihn in Campheramid. Er siedet unter vollständiger Zersetzung, wobei Camphersäure-Anhydrid entsteht, bei 270 bis 280°. Propyläther, $C^{10}H^{14}(C^3H^7)^2O^4$, spec. Gew. 1,058 bei 24°. Siedet nicht constant. Zwischen 290 und 300° geht ein wenig einer wasserklaren Flüssigkeit über; auch bildet sich Camphersäure-Anhydrid. Aus reinem Silbersalz und Butyljodid (welchem?) scheint ein sauer Butyläther, $C^{10}H^{15}(C^4H^9)O^4$, zu entstehen oder vielleicht ein Gemenge von Camphersäure mit neutralem Butyläther. Versuche zu Darstellung von Amyl- und Octyläther der Camphersäure gaben keine reinen Resultate (Boleslaus Dehmel [1]).)

V. v. Zepharovich [2]) beschrieb die Krystallform folgender **Campherderivate.** 1) Camphersäure-Anhydrid, $C^{10}H^{14}O^3$; 2) Camphersäure, $C^{10}H^{16}O^4$; 3) Oxycamphoronsäure, $C^9H^{12}O^6+H^2O$; 4) Indifferente Verbindung, $C^9H^{12}O^2$; 5) Hydrooxycamphoronsäure, $C^9H^{14}O^6$, 6) Pimelinsäure, $C^7H^{12}O^4$; 7) Sulfocamphylsäure, $C^9H^{16}SO^6+2H^2O$; 8) sulfocamphylsaures Blei, $(C^9H^{15}SO^6)^2Pb+4H^2O$. [3]) Alle diese Verbindungen sind aus dem rechtsdrehenden Laurineencampher dargestellt. Die Krystalle der Verbindungen 2—7 sind monoklin und triklin, aber ungeachtet des differenten Krystallisationstypus goniometrisch verwandt. Die Oxycamphoronsäure ist dimorph, in beiden Formen monoklin; krystallographisch schliessen sich zunächst an: die Camphersäure, $C^{10}H^{16}O^4$ und die indifferente Verbindung $C^9H^{12}O^2$, es folgen dann die trikline Hydrooxycamphoronsäure und die sich am meisten von den früheren entfernende Pimelinsäure. Das Camphersäure-Anhydrid krystallisirt rhombisch und ist daher morphologisch geschieden von der in chemischer Hinsicht ihm nahestehenden monoklinen Camphersäure. Die Formen beider Säuren haben aber mehrere nahe an 60° liegende Kanten gemein. Die trikline Sulfocamphylsäure und das rhombische Bleisalz derselben stehen krystallographisch wie chemisch entfernt von den andern.

1) Inaugural-Dissertation, Breslau 1876; diese Dissertation enthält in ihrem Eingange eine sehr reichhaltige Zusammenstellung der Literatur über Camphersäure und ihre Derivate.
2) Wien. Ber. 73, II, Januar 1876.
3) Vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1873, 158; 364; 366; 367 und 1874, 442.

Anhang.

W. Koukol-Yasnopolsky [1]) constatirte die Bildung von **Indol** bei der Fermentation der Leber.

Auf eine Reihe von Abhandlungen von E. Salkowski [2]), »über eine Quelle des **Indicans** im Harn der Fleischfresser», von M. Nencki [3]); »zur Geschichte des Indols und der Fäulnissprocesse im thierischen Organismus«; von E. Salkowski [4]), »über die Bildung des Indols im Thierkörper«; von C. Engler und Janecke [5]), »über die Bereitungsweise des Indols« und »über die Eigenschaften des Indols, insbesondere die Ueberführung desselben in Indigblau«, müssen wir verweisen, und heben aus den beiden letzten Abhandlungen nur hervor, dass C. E. und J. durch Destillation des Eiweisses mit Kali, welche von ihnen genau beschrieben wird (Sie bedienen sich hierzu eines eigenen Apparates), ein mit dem Indigindol nur isomeres Indol [6]) erhalten haben. Es geht aus den Versuchen Engler's hervor, dass Indol, welches durch Pankreasverdauung aus Eiweiss entsteht, mit Indigindol identisch ist und sich wie dieses durch Ozon zu Indigblau oxydiren lässt [7]), während das durch Schmelzen des Eiweisses mit Kali gebildete Indol sich sowohl durch seinen bei 85 bis 86° (nach W. Kühne bei 89 bis 91°) liegenden Schmelzpunkt, als auch dadurch von Indigindol unterscheidet, dass es durch Ozon nicht zu Indigblau oxydirt werden kann. Das bei 85 bis 86° schmelzende Product nennen C. E. und J. **Pseudoindol.** Sie erklären dessen Isomerie durch eine verschiedene relative Stellung der Seitenketten im Indol. Das gewöhnliche Indol ist o-Verb., das Pseudoindol m- oder wahrscheinlicher p-Verbindung.

H. Wichelhaus [8]) hat vergeblich versucht **Indigblau** nach der Methode von C. Engler und A. Emmerling [9]) synthetisch darzustellen und ist der Meinung, dass es nach dieser Reaction überhaupt nicht entstehe. C. E. und A. E. machen zu dieser Mittheilung von H. W. einige Bemerkungen, um Ihre älteren Angaben zu retten.

---

1) Pflüger's Archiv **12**, 79; Medicin. C.Bl. **14**, 384 durch C.Bl. 1876, 664.
2) Berl. Ber. **9**, 138.
3) Berl. Ber. **9**, 299.
4) Berl. Ber. **9**, 408.
5) Berl. Ber. **9**, 1411; 1414.
6) siehe auch W. Kühne (Berl. Ber. **8**, 206.)
7) Jahresb. f. r. Ch. 1875. 346.
8) Berl. Ber. **9**, 1106.
9) Berl. Ber. **3**, 885.
10) Berl. Ber. **9**, 1422.

Naphtalingruppe.

Kohlenwasserstoffe der Naphtalingruppe.

Eine ausführliche Abhandlung von C. Liebermann [1]) enthält die Zusammenstellung mehrerer im Verein mit andern Chemikern ausgeführten Untersuchungen über **Naphtalinderivate**, über welche zum Theil schon früher berichtet wurde [2]). Ueber die aus Liebermann's Untersuchungen sich ergebenden theoretischen Folgerungen ist theils schon in früheren Jahresberichten im Art.: Ortsbestimmung etc. berichtet worden, theils wird diess in diesem Bande vervollständigt werden. Einige neue Versuche von Fr. Palm [3]) und von W. Hammerschlag [4]) sind in diesem Bande an den betreffenden Stellen beschrieben.

Naphtalin hat G. Schultz [5]) erhalten als Er Terpentinöldampf durch eine glühende Röhre leitete. Dass Naphtalin auch in kaltem Wasser etwas löslich sei, beweist Sidney Lupton [6]), indem Er zeigt, dass der Siedepunkt eines Wassers, welches längere Zeit mit Naphtalin gekocht und nachher erkalten gelassen und filtrirt worden war, um 0,5° höher liegt als der Siedepunkt reinen Wassers unter sonst gleichen Bedingungen.

F. Wreden und Znatowicz [7]) haben aus Naphtalin und Jodwasserstoff Hexahydrocymol, $C^{10}H^{20}$ bereitet. Andererseits haben die beiden gleichen Autoren [8]) Naphtalin erhalten, als Sie die Dämpfe von Isobutylbenzol (dessen Darstellung beschrieben wird) über erhitztes Bleioxyd leiteten. An dieser Stelle werden als Reactionsproducte von HJ auf Naphtalin genannt Hexa- und Octohydronaphtalin, $C^{10}H^{14}$ und $C^{10}H^{16}$. Sie stellen folgende Reihe zusammen.

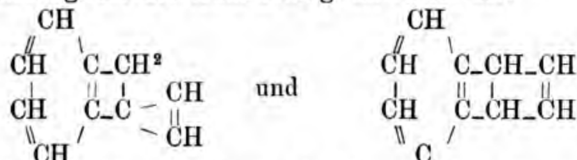
$C^{10}H^{10}$ (Berthelot's Dihydronaphtalin)	Spec.	Gew.	—	Sdp.	205°
$C^{10}H^{12}$	»	»	0,995(0°)	»	201°
$C^{10}H^{14}$	»	»	0,952(0°)	»	197°
$C^{10}H^{16}$	»	»	0,910(0°)	»	187°
$C^{10}H^{18}$	»	»	0,857(0°)	»	177°
$C^{10}H^{20}$	»	»	0,802(0°)	»	155°

Naphtalin [resp. **Perchlornaphtalin**, dessen Schmp. bei 203° liegt, nicht bei 135° (nach Berthelot und Jungfleisch) oder 172° (nach

1) Ann. Ch. **183**, 225.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 1874 und 1875.
3) Ann. Ch. **183**, 267; Berl. Ber. **9**, 499.
4) Ann. Ch. **183**, 272; Berl. Ber. **9**, 333.
5) Berl. Ber. **9**, 548.
6) Ch. News. **33**, 90.
7) Berl. Ber. **9**, 278.
8) Berl. Ber. **9**, 1606; an der ersten Stelle steht der Name Snatowitsch.

Laurent) und das beim Erhitzen für sich auf 250° keine Veränderung erleidet] liefert bei durchgreifender Chlorirung (pag. 106; besser durch $SbCl^5$ als JCl^3) Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlorbenzol (G. Ruoff[1]), bei energischster Bromirung schliesslich Hexabromnaphtalin, in heissem Benzol, Toluol, Chloroform und Anilin ziemlich, in Alkohol und Aether nicht lösliche Nadeln vom Schmp. 245 bis 246°. (E. Gessner[2])).

F. Wreden[3]) stellt folgende **Naphtalinformeln** auf, bezüglich deren Begründung auf die Abhandlung verwiesen sei:



Ueber **Substitutionsproducte des Naphtalins** liegen Arbeiten vor von P. T. Clève[4]) P. T. Clève und H. Juhlin-Dannfelt[5]), A. Atterberg[6]), H. Ebert und V. Merz[7]) und Wladimir Rimarenko[8]).

α-Chlornaphtalin entsteht nach A. Atterberg[9]) neben einem Di-, zwei Tri- und einem Tetrachlornaphtalin beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Nitronaphtalin. **β-Chlornaphtalin** entsteht bei Einwirkung von PCl^5 auf β-Naphtol (P. T. Clève und H. Juhlin Dannfelt, Wladimir Rimarenko), aus der Diazoverbindung des β-Naphtylamins (C. Liebermann und Fr. Palm[10]) und aus PCl^5 und Sulfonaphtalid, $C^{10}H^7_SO^2_C^{10}H^7$, (P. T. Cl.). Es bildet eine krystallinische Masse (P. T. Cl. und H. J. D.) oder krystallisirt aus Alkohol sehr gut in schönen, perlmutterglänzenden, sehr voluminösen Blättchen. Löslich in Alkohol, Aether, CS^2, $CHCl^3$ und Benzol. Schmp. 56°, Sdp. 256 bis 258° bei 751 Mm. (W. R.); Schmp. 61° (C. L. und Fr. P.); Schmp. 53°, Sdp. 254° (uncorr.) (P. T. Cl.) und Schmp. 55,5°, Sdp. 256,5° (corr.) (P. T. Cl. und H. J. D.). Bei mehrstündigem Erhitzen von β-Chlornaphtalin mit kaustischem Kali im Rohr auf 220° fand keine Einwirkung statt. Neben β-Chlornaphtalin erhielt W. R. noch ein für ein Dichlornaphtalin gehaltenes Product. Leichter bildet sich das β-Chlornaphtalin bei Einwirkung von PCl^5 auf das Natriumsalz der β-Naphtalinsulfosäure. Aus 145 Gr. Na-salz entstanden 41 Gr. reinen β-Chlornaphtalins (W. R.).

---

1) Berl. Ber. **9,** 1486.
2) Berl. Ber. **9,** 1510.
3) Berl. Ber. **9,** 590.
4) Bull. soc. chim. **25,** 256; **26,** 241; 244; 444; 540.
5) Bull. soc. chim. **25,** 258.
6) Berl. Ber. **9,** 316; 926; **1187**; 1730.
7) Berl. Ber. **9,** 592.
8) Berl. Ber. **9,** 663.
9) Berl. Ber. **9,** 317; 927.
10) Ann. Ch. **183,** 270; Berl. Ber. **9,** 499.

Dichlornaphtaline. β-Dichornaphtalin (Schmp. 66°) entsteht aus Nitrochlornaphtalin (Schmp. 85°) und PCl^5 (A. Atterberg [1]), aus α-Nitronaphtol und PCl^5 (A. A. [2]). P. T. Cleve [3]) erhielt aus Pirias Naphtionsäure durch die Diazoverbindung eine Chlornaphtalinsulfosäure, welche mit PCl^5 β-Dichlornaphtalin gab. — γ-Dichlornaphtalin (Schmp. 107°) entsteht aus geschmolzenem Nitronaphtalin und Chlor neben flüssigem α-Chlornaphtalin und β-Trichlornaphtalin (A. A. [4]), aus Nitronaphtalinsulfosäure und PCl^5 (P. T. Cleve [5]), aus α-Dinitronaphtalin und Chlor (A. A. [6]). Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Schuppen oder in abgeplatteten Nadeln. — δ-Dichlornaphtalin (Schmp. 114°) entsteht aus α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz (siehe unten) resp. deren Chlorid und PCl^5; krystallisirt in glänzenden Blättern, leicht löslich in Alkohol (P. T. Cleve [7]). — ε-Dichlornaphtalin (Schmp. 135°) entsteht nach dem gleichen Autor aus β-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz, und krystallisirt in glänzenden Prismen. — ζ-Dichlornaphtalin (Schmp. 83°) bildet sich nach A. A. [8]) aus β-Dinitronaphtalin und PCl^5 neben δ-Trichlornaphtalin; wohlausgebildete, rhomboëdrische Nadeln. — η-Dichlornaphtalin wäre ein Product zu nennen, welches P. T. Cleve [9]) erhielt, als er PCl^5 auf Nitro-β-naphtalinsulfochlorid (siehe unten) einwirken liess. Schmp. 48°; Nadeln.

Trichlornaphtaline. β-Trichlornaphtalin (Schmp. 103°) und γ-Trichlornaphtalin (Schmp. 90°) entstehen neben α-Chlornaphtalin und γ-Tetrachlornaphtalin beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Nitronaphtalin. β-Verb. spröde glänzende Prismen. γ-Verb. lange, weiche, glänzende Nadeln (A. Atterberg [10]). — δ-Trichlornaphtalin (Schmp. 131°) aus Nitro-γ-Dichlornaphtalin und PCl^5 oder Chlor und aus Nitro-β-dichlornaphtalin und PCl^5. Es krystallisirt in sehr langen, weichen, platten Nadeln, in warmem Alkohol und Eisessig leicht löslich. Wird leicht nitrirt; Nitroproduct noch nicht rein; gibt bei Oxydation Dichlorphtalsäure. (A. Atterberg [11]).)

γ-Tetrachlornaphtalin (Schmp. 194°) hat A. Atterberg [12]) erhalten neben einem Mono-, zwei Di- und einem Trichlornaphtalin bei Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Nitronaphtalin; Nadeln.

1) Berl. Ber. **9**, 1187.
2) ib.
3) Bull. soc. chim. **26**, 242.
4) Berl. Ber. **9**, 317.
5) Bull. soc. chim. **26**, 540.
6) Berl. Ber. **9**, 1188.
7) Bull. soc. chim. **26**, 244.
8) Berl. Ber. **9**, 1732.
9) Bull. soc. chim. **26**, 448.
10) Berl. Ber. **9**, 317; 926.
11) Berl. Ber. **9**, 1187; 1188. 1732.
12) Berl. Ber. **9**, 318.

F. Kraft und F. Becker [1]) haben durch längeres Erhitzen von **Naphtalintetrachlorid** zum mässigen Sieden neben Salzsäure α- und β-Dichlornaphtalin erhalten.

β-Bromnaphtalin haben C. Liebermann und Fr. Palm [2]) aus β-Naphtylamin nach bekannter Reaction dargestellt. Farblose Blättchen; Schmp. 68°; in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich.

Dibromnaphtalin (Schmp. 129°) soll entstehen bei Einwirkung von PBr^5 auf α-Dinitronaphtalin. (P. T. Clève [3]).)

Chlorbromnaphtalin (Schmp. 115°) hat P. T. Clève [4]) aus dem Chlorid der α-Bromnaphtalinsulfosäure mit PCl^5 erhalten, krystallisirt in farblosen Nadeln.

Brom-α-cyannaphtalin, aus α-Cyannaphtalin und Brom in CS^2 beim Erhitzen am Rückflusskühler, Nadeln; Schmp. 147°; sublimirbar. Brom-β-cyannaphtalin, aus β-Cyannaphtalin ebenso, breite Nadeln; Schmp. 148 bis 149°. (O. Hausamann [5]).)

Dinitronaphtalin (Schmp. 144°) aus Alkohol in kleinen, hellgelblichen Nadeln krystallisirend, haben C. Liebermann und W. Hammerschlag [6]) aus Dinitroacetnaphtalid (aus Acetnaphtalid) bereitet, durch Dinitronaphtylamin (Schmp. 235°). Andererseits gab dieses Dinitroacetnaphtalid α-Dinitronaphtol (Schmp. 138°). C. L. und W. H. bezeichnen dieses Dinitronaphtalin als α-β-Verbindung.

Chlornitronaphtaline. Nitro-α-chlornaphtalin aus α-Chlornaphtalin und HNO^3 vom spec. Gew. 1,4. Hellgelbe, concentrisch gruppirte Nadeln; Schmp. 85°. Gibt bei Reduction α-Naphtylamin, mit PCl^5 β-Dichlornaphtalin. Nitro-γ-dichlornaphtalin (Schmp. 142°) aus γ-Dichlornaphtalin beim Nitriren mit HNO^3 von 1,4 spec. Gew. Kurze schwefelgelbe Prismen. Gibt mit PCl^5 δ-Trichlornaphtalin und bei Reduction mit Sn und HCl ein Chlornaphtylamin. — α-Dinitro-ά-chlornaphtalin (Schmp. 106°) neben der ersten aus α-Chlornaphtalin; gelbe, weisse Nadeln. Gibt mit PCl^5 wahrscheinlich δ-Trichlornaphtalin. — β-Dinitro-α-chlornaphtalin (Schmp. 180°) neben der vorigen entstehend. Blassgelbe, kurze, spröde Nadeln. Gab bei Reduction mit Sn und HCl ein krystallisirendes Zinndoppelsalz und bei Einwirkung von PCl^5 wahrscheinlich δ-Trichlornaphtalin [7]). — Dinitro-γ-dichlornaphtalin (Schmp. 246°) aus Nitro-γ-dichlornaphtalin; hellgelbe, spröde, prismatische Nadeln; wird nicht von concentrirtester Kalilauge angegriffen. (A. Atterberg [8]).)

1) Berl. Ber. **9**, 1088.
2) Ann. Ch. **183**, 268; Berl. Ber. **9**, 499.
3) Bull. soc. chim. **26**, 541.
4) Bull. soc. chim. **26**, 540.
5) Berl. Ber. **9**, 1516.
6) Ann. Ch. **183**, 272; Berl. Ber. **9**, 333.
7) Berl. Ber. **9**, 1736.
8) Berl. Ber. **9**, 927; 1730.

Chlornaphtylamin, $C^{10}H^{6}ClNH^{2}$, hat A. Atterberg[1]) durch Reduction des Nitro-γ-dichlornaphtalins durch Sn und HCl als Chlorostannat erhalten. Es bildet in gefälltem Zustande weisse Flocken; Schmp. 93 bis 94°. Chlorhydrat, $C^{10}H^{6}ClNH^{2}HCl+H^{2}O$, lange, schöne Prismen. Saures Sulfat, $C^{10}H^{6}ClNH^{2}H^{2}SO^{4}$, längliche Blättchen. Chlorostannat, $C^{10}H^{6}ClNH^{2}HCl+SnCl^{2}$, Krystallblättchen. Gibt bei trockener Destillation kleine Mengen von α-Naphtylamin.

Dinaphtylnitrosamin, $(C^{10}H^{7})^{2}NNO$, wurde von O. N. Witt[2]) durch Einwirkung von $C^{7}H^{5}NO^{2}$ auf Dinaphtylamin in kurzen Prismen erhalten. Gibt mit $SO^{4}H^{2}$ eine grüne Färbung.

Trinaphtylendiamin, $C^{30}H^{18}N^{2}$, entsteht nach M. Salzmann und H. Wichelhaus[3]) beim Erhitzen von salzsaurem Naphtylamin mit Nitronaphtalin[4]) während 3 bis 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 190 bis 220°. Die Base stellt ein amorphes, blauschwarzes Pulver dar, welches unlöslich in Wasser und Aether sich in Alkohol, Chloroform und warmem Benzol mit rother Farbe löst. Auf 180° an der Luft erhitzt, beginnt es sich zu zersetzen. Gibt ein Chlorhydrat.

α-Naphtalinsulfinsäure, $C^{10}H^{7}SO^{2}H$, hat E. Gessner[5]) aus dem Chlorid der α-Naphtalinsulfosäure dargestellt, indem er das Chlorid in absolut ätherischer Lösung mit Natriumamalgam behandelte. Sie bildet schöne, weisse, glänzende Schüppchen; schmilzt bei hoher Temperatur; löst sich nur wenig in salzsäurehaltigem, leichter in reinem Wasser, mässig in Alkohol und spärlich in Aether. Gibt mit verd. HCl bei 180° Naphtalin und SO^{2}. Gibt mit Brom direct eine bromhaltige Säure. Kaliumsalz $+\frac{1}{2}H^{2}O$, seideglänzende Schüppchen. Bariumsalz $+\frac{1}{2}H^{2}O$, seideglänzende Nadeln. Bleisalz $+H^{2}O$, dem vorigen ähnlich. Silbersalz, Schüppchen.

β-Naphtalinsulfinsäure, wie die α-Säure aus β-Naphtalinsulfosäure erhalten, bildet ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver. Schmp. 105°; erstarrt bei 84 bis 86°. Schwer löslich in verd. HCl. Gibt bei 150° damit Naphtalin und SO^{2}. Kaliumsalz $+\frac{1}{2}H^{2}O$, glänzende Schüppchen. Bariumsalz, Nadeln. Calciumsalz $+3H^{2}O$, krystallinisches Pulver. Magnesiumsalz $+6H^{2}O$, fettglänzende Schüppchen.

Es wird ferner bemerkt, dass es noch nicht gelungen sei, aus den beiden isomeren Disulfosäuren Disulfinsäuren zu bilden. Aus der

---

1) Berl. Ber. **9**, 1731.
2) Monit. scient. [3], **6**, 269.
3) Berl. Ber. **9**, 1107.
4) Die Reaction war in der Absicht ausgeführt worden, eine der Base $C^{18}H^{15}N^{3}$ aus Anilin und Nitrobenzol (Jahresb. f. r. Ch. 1875, 240) analoge Verbindung der Naphtalinreihe darzustellen.
5) Berl. Ber. **9**, 1500.

Bromnaphtalinsulfosäure erhielt E. G. mit PCl^5 bei 115 bis 116° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Chlornaphtalinsulfobromid, $C^{10}H^6ClSO^2Br$, das durch Natriumamalgam in ätherischer Lösung in eine Chlornaphtalinsulfinsäure umgewandelt wird. Das Bariumsalz dieser Säure ist $(C^{10}H^6ClSO^2)^2Ba + 1\frac{1}{2}H^2O$ und bildet glänzende Schüppchen.

Naphtalindisulfosäuren. Das Verhalten des Naphtalins gegen conc. Schwefelsäure ist von R. Ebert und V. Merz [1]) genauer untersucht worden. Wenn 1 Theil Naphtalin mit 5 Theilen conc. H^2SO^4 eine Stunde lang auf 160° erhitzt werden, so entstehen eine α- und eine β-Disulfosäure in ungefähr gleicher Menge. Erhitzt man länger und auf etwa 180°, so bildet sich vorwiegend β-Disulfosäure [2]). Die beiden Disulfosäuren können sowohl mit Hülfe ihrer Calciumsalze, als auch ihrer Chloride von einander getrennt werden. Das β-Calciumsalz ist nämlich schon an und für sich weniger löslich wie die α-Verbindung, zudem wird es von siedendem Wasser nicht mehr gelöst wie von kaltem, und ferner ist es abweichend von α-Salz sehr zähe, d. h. sehr langsam löslich.

α-Naphtalindisulfosäure und Derivate.

β-Naphtalindisulfosäure und Derivate.

Die freien Säuren werden am Besten durch Zersetzung der Chloride mit Wasser oder der Bleisalze mit Schwefelwasserstoff dargestellt.

α-Säure; atlasglänzende, ziemlich zugespitzte Nadeln; leicht löslich in reinem Wasser; zerfliesst rasch; schwer löslich in conc. Salzsäure.

β-Säure; kleine, glänzende, weisse Blättchen; leicht löslich in reinem Wasser; zerfliessen sehr langsam; schwer löslich in conc. Salzsäure.

Beide Säuren lieferten nur neutrale Salze; dieselben sind bei 300° noch beständig. — α-Salze krystallisiren besser als die β-Salze.

α-Kaliumsalz, $C^{10}H^6(SO^2OK)^2 + 2H^2O$; schöne, farblose, durchsichtige Nadeln. In 1,4 Thl. H^2O von 18° löslich. Gibt beim Schmelzen mit KOH sehr leicht reines Dioxynaphtalin.

β-Kaliumsalz; weisse, büschelig gruppirte Nadeln. In 19,2 Thln. H^2O von 18° löslich. Gibt beim Schmelzen mit KOH eine Naphtolsulfosäure.

---

1) Berl. Ber. **9**, 592.

2) »Die Epitheta α und β besagen nichts von der Constitution, involviren jedoch eine gewisse Beziehung zu den gleichnamigen zwei Reihen der monosubstituirten Naphtalinderivate, indem die α-Verbindungen für gewöhnlich beiderorts leichter, die β-Verbindungen schwerer wie schmelzen, so auch sich lösen«.

α-Natriumsalz $+6H^2O$; silberglänzende, grosse Nadeln; verlieren 3 Mol. H^2O über Schwefelsäure. Löslich in 2,2 Thln. H^2O von 18°.

α-Calciumsalz, $C^{10}H^6(SO^3)^2Ca+6H^2O$; farblose, glänzende Nadeln; löslich in verd. Weingeist; verliert leicht Wasser. Lösl. in 6,2 Thln. H^2O von 18°.

α-Bariumsalz $+2H^2O$; lange, breite Nadeln. Löslich in 82,2 Thln. H^2O von 19°.

α-Bleisalz $+2H^2O$; lange, glänzende Nadeln; leicht löslich in H^2O.

β-Natriumsalz $+H^2O$; Warzen, zusammengesetzt aus mikroskopischen, doch gut ausgebildeten Prismen. Lösl. in 8,4 Thln. H^2O von 19°.

β-Calciumsalz, schwer krystallisirbar. Lösl. in 16,2 Thln. H^2O von 18°.

β-Bariumsalz $+H^2O$, krystallinische Krusten.

β-Bleisalz; mikrokrystallinisch.

Zink- und Kupfersalze sind leicht löslich; sie krystallisiren in warzig körnigen Bildungen oder auf Zusatz von Weingeist in farblosen, resp. blassblauen und zu Büscheln gestellten Nadeln.

α-Chlorid, $C^{10}H^6(SO^2Cl)^2$, krystallisirt aus heissem Benzol in prachtvollen, durchsichtigen, farblosen, ein- und sechsseitigen Platten, aus Aether in scharfen Nadeln. Krystalle aus Benzol trüben sich an der Luft. Löst sich in 7,5 Theilen Benzol von 14°. Schmp. 157 bis 158°.

β-Chlorid krystallisirt aus heiss gesättigten Lösungen in kleinen, höchstens 4 bis 5 Mm. langen, zu Büscheln bis strauchförmig gruppirte Nadeln oder Platten. Lösl. in 220,7 Thln. Benzol von 14°. Schmp. 226°.

Beide Chloride sind gegen Wasser sehr beständig. Bei 150° bilden sie die entsprechenden Sulfosäuren und bei 200° zerfallen sie in Naphtalin und Schwefelsäure.

α-Chlorid gibt mit PCl^5 erhitzt, δ-Dichlornaphtalin.

β-Chlorid gibt mit PCl^5 erhitzt, ε-Dichlornaphtalin.

α-Diamid, $C^{10}H^6(SO^2NH^2)^2$, aus Chlorid und Ammoniumcarbonat löst sich ziemlich leicht, namentlich in ammoniakalischem Wasser oder Weingeist. Zierliche, silberglänzende Nadeln. Schmp. 242 bis 243°.

α-Diamid, wie die α-Verb. erhalten, krystallisirt am besten aus heissem Amylalkohol in hübschen Nädelchen. Schmp. über 305°.

Aus beiden Disulfosäuren wurden einzeln die entsprechenden Dicyannaphtaline gewonnen durch Destillation ihrer Kaliumsalze mit KCy (Blutlaugensalz gibt keine so gute Ausbeute). Die

Cyanide wurden aus Eisessig krystallisirt. Es ist constatirt, dass sich bei der Destillation der reinen Disulfokaliumsalze nur je ein Dicyanid bildet, dagegen konnte die Entstehung von β-Cyannaphtalin beobachtet werden.

α-Dicyanid; lange, weisse Nadeln; Schmp. 267 bis 268°.

β-Dicyanid; lange, weisse Nadeln; Schmp. 296 bis 297°.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 200 bis 210° gehen die beiden Dicyanide in die entsprechende Dicarbonsäuren über; die gleiche Umwandlung erleiden sie beim Kochen mit amylalkoholischer Kalilauge.

α-Dicarbonsäure, $C^{10}H^{6}(COOH)^{2}$, gefällt, weisse, pulverige, scheinbar amorphe Masse, sehr wenig löslich in selbst sehr heisser Salzsäure. Aus heisser Salzsäure krystallisirt, lange, spiessige, durchsichtige Nadeln; sublimirt in kleinen, glänzenden Nädelchen, schmilzt hoch über 300°.

β-Dicarbonsäure, der α-Säure ähnlich. Wird von siedendem Benzol, Toluol und Eisessig so gut wie gar nicht gelöst. Etwas löslich in heissem Alkohol und in heisser conc. Schwefelsäure. Schmilzt hoch über 300°. Sublimirt in mikroskopischen Nädelchen.

α-Kaliumsalz, hornartige Masse.

β-Kaliumsalz, $C^{10}H^{6}(COOK)^{2}+\frac{1}{2}H^{2}O$, schöne, grosse, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

α-Calciumsalz, $C^{10}H^{6}(CO^{2})^{2}Ca+4H^{2}O$, mikroskopische Nadeln, wenig löslich in Wasser.

β-Calciumsalz, $+3\frac{1}{2}H^{2}O$, weisser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

α-Silbersalz, amorphes Pulver.

β-Silbersalz wie das α-Salz.

Barium- und Zinksalze sind gelatinöse Niederschläge. Kupfersalze geben mit löslichen Dinaphtalaten bläulichen, Eisenoxydsalze hellgelben Niederschlag.

α-Aethyläther, aus Silbersalz und $C^{2}H^{5}J$; krystallisirt aus CS^{2} in Nadeln.

Chromsäuremischung wirkt auf beide Naphtalindicarbonsäuren kaum ein. Siedende, alkalische Permanganatlösung bildet kleine Mengen von Phtalsäure. Beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk geben die Dicarbonsäuren Naphtalin. Wie sich die beiden hier beschriebenen Naphtalindisulfosäuren zu den schon früher von anderen Autoren beschriebenen Säuren dieser Formel verhalten, ist die Abhandl. zu vergleichen.

Nitro-β-naphtalinsulfosäure, $C^{10}H^{6}(NO^{2})SO^{3}H$, aus β-Naphtalinsulfosäure beim Nitriren, krystallisirt in radial gestellten, gelben

Nadeln; löslich in Alkohol; bitterer Geschmack. Kaliumsalz, gelbe, glänzende Tafeln. Ammoniumsalz ebenso. Natriumsalz $+3H^2O$, gelbe Blättchen. Silbersalz, Niederschlag. Calciumsalz $+H^2O$, Schuppen. Bariumsalz $+H^2O$, gelbe Schuppen. Bleisalz $+3H^2O$, Warzen. Magnesiumsalz $+7H^2O$, Tafeln. Zinksalz $+6H^2O$, Nadeln. Mangansalz $+6H^2O$, Nadeln. Kupfersalz $+6H^2O$, grüne Nadeln. Aethyläther, platte Nadeln; Schmp. 114°. Chlorid, glänzende Prismen; Schmp. 125,5°; gibt mit PCl^5 η-Dichlornaphtalin (P. T. Clève [1])). Amido-β-naphtalinsulfosäure, $C^{10}H^6(NH^2)SO^3H$, durch Reduction aus der vorigen, krystallisirt wasserfrei in rhombischen Tafeln und mit $2H^2O$ in biegsamen Nadeln. Kaliumsalz $+H^2O$, gelbe Nadeln. Ammoniumsalz, sehr löslich. Natriumsalz $+4H^2O$, gut ausgebildete, rhombische Tafeln. Calciumsalz $+7H^2O$, glänzende Rhomboëder. Bariumsalz $+H^2O$, abgeplattete, gelbliche Nadeln. Magnesiumsalz $+10H^2O$, glänzende Rhomboëder (P. T. Clève [2]).)

Naphtionsäure (Piria) hat P. T. Clève [3]) in die Diazoverbindung überführt und daraus durch salpetrige Säure beim Erhitzen neben α-Naphtol Dinitronaphtol [Schmp. 130°, identisch mit dem von Martius [4]) entdeckten und von Darmstädter und Wichelhaus [5]) aus α-Naphtolsulfosäure und Salpetersäure dargestellten Körper, für den die letzteren Autoren den Schmp. 138° angeben] und auf anderem Wege β-Dichlornaphtalin dargestellt.

Sulfonaphtalid, $(C^{10}H^7)^2SO^2$ (Berzelius 1837), hat P. T. Clève [6]) von Neuem dargestellt. Es krystallisirt in langen, weissen Nadeln; Schmp. 175,5°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol. Gibt mit PCl^5 bei 180° neben β-Chlornaphtalin eine Verbindung (wohl β-Naphtalinsulfochlorid), welche mit Ammoniak behandelt das Amid der β-Naphtalinsulfosäure liefert. Dieses Amid schmilzt bei 212° (uncorr.; 217° corr.). John Stenhouse und Charles E. Groves [7]) beschreiben ausser diesem Sulfonaphtalid (dessen Schmp. sie 117° angeben und das sie β-Naphtalinsulfon nennen) noch ein α-Sulfonaphtalid (von ihnen α-Naphtalinsulfon genannt) das bei 125° schmilzt. V. Merz [8]) macht hierzu eine Bemerkung.

β-Naphtol haben C. Liebermann und Fr. Palm [9]) aus β-Naphtylamin dargestellt.

---

1) Bull. soc. chim. **26**, 444.
2) Bull. soc. chim. **26**, 446.
3) Bull. soc. chim. **26**, 241.
4) Zeitschr. f. Ch. 1868, 80.
5) Berl. Ber. **2**, 113.
6) Bull. soc. chim. **25**, 256.
7) Berl. Ber. **9**, 682; Ch. News. **33**, 151.
8) Berl. Ber. **9**, 1051.
9) Berl. Ber. **9**, 499; Ann. Ch. **183**, 267.

β-Naphtolsulfosäure [1]) entsteht nach R. Ebert und V. Merz [2]) beim Schmelzen von β-Naphtalindisulfosäure mit KOH. Schmp. 122°. Gibt mit Salzsäure auf 200 bis 210° erhitzt β-Naphtol (Schmp. 121°).

Dioxynaphthalin (Schmp. 186°) haben R. Ebert und V. Merz [3]) durch Schmelzen von α-Naphtalindisulfosäure mit KOH erhalten. Es ist das schon länger bekannte, zuerst von Dusart [4]) später von Wichelhaus und Darmstädter [5]) beschriebene Dioxynaphtalin, von dem angegeben worden war, dass es bei 230° noch nicht geschmolzen sei. P. T. Clève [6]) erklärt es für verschieden von dem Dioxynaphtalin aus Nitronaphtalinsulfosäure [7]).

C. Liebermann [8]) versuchte **Naphtochinon** durch Destillation einer Mischung von phtalsaurem und fumarsaurem Calcium zu erhalten, jedoch ohne Erfolg.

Isodinaphtyl schmilzt nach Watson Smith [9]) bei 186 bis 187° nicht bei 204° wie früher angegeben. Bildung siehe pag. 297.

Phenylnaphtylmethan [10]) oder Benzylnaphtalin, C^6H^5-CH^2-$C^{10}H^7$, dessen Darstellung P. Miquel [11]) ausführlich beschreibt ist farblos, geruchlos, krystallisirt aus Aether in klinorhombischen Prismen; Schmp. 58,6° (nicht 64° wie Frote angibt); Sdp. zwischen 300 und 340°; sein Dampf brennt mit leuchtender und russender Flamme; spec. Gew. des festen Kohlenwasserstoffs 1,166 bei 17°. Unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in heissem Alkohol (in 1/30 seines Gewichts), leicht löslich in Aether und in CS^2, löslich in $CHCl^3$, Benzol, Toluol und Petroleum. Gibt mit Chlor flüssige Producte. Brom in CS^2 gibt das syrupförmige $C^{17}H^{13}Br$. Andere Bromderivate sind ebenfalls nicht krystallisirbar. Auch Jod reagirt auf $C^{17}H^{14}$; die Producte sind nicht untersucht. In der Kälte liess sich mit Salpetersäure ein festes Trinitrobenzylnaphtalin, $C^{17}H^{11}(NO^2)^3$ bereiten. Salpetersäuren von verschiedener Concentration geben keine constant zusammengesetzten Producte. Eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure lieferte die Sulfosäure, $C^{17}H^{13}SO^3H$, die selbst nicht krystallisirbar, nur ein in feinen Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz, $C^{17}H^{13}SO^3K+H^2O$, gibt. Alle andern Salze sind amorph. Kaliumsalz gibt beim Schmelzen mit KOH ein Phenol, welches jedoch nicht ganz rein gewonnen wurde.

---

1) Berl. Ber. **2,** 90.
2) Berl. Ber. **9,** 611.
3) Berl. Ber. **9,** 609.
4) Compt. rend. **64,** 859; Ann. Ch. Ph. **144,** 124.
5) Berl. Ber. **2,** 114.
6) Bull. soc. chim. **26,** 245.
7) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 353.
8) Ann. Ch. **183,** 258.
9) Berl. Ber. **9,** 467; Ch. Soc. J. 1876, **1,** 33.
10) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 382.
11) Bull. soc. chim. **26,** 2.

Mit Pikrinsäure liefert das Benzylnaphtalin eine in schönen, gelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

Säuren der Naphtalingruppe.

Monobrom-α-naphtoësäure, aus Brom-α-cyannaphtalin beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge auf 140 bis 150°, aus α-Naphtoësäure beim Erhitzen mit Brom und Wasser, beim Erhitzen mit Brom in Eisessig und aus α-naphtoësaurem Silber und Bromdämpfen. Krystallkörner, sublimirt in Nadeln; Schmp. 240 bis 241°. K-salz $+\frac{1}{2}H^2O$, amorph. Ca-salz $+1\frac{1}{2}H^2O$, weisse Krystallkörner, löslich in 66,5 Thln. H^2O von 20°. Ba-salz $+3H^2O$, weisse Nadeln; löslich in 59 Thln. H^2O von 21°. Amid entsteht beim unvollständigen Zersetzen des Brom-α-cyannaphtalins mit alkoholischer Kalilauge und bildet Nadeln. Monobrom-β-naphtoësäure entsteht wie die entsprechende α-Säure aus den entsprechenden Substanzen der β-Reihe; Nadeln, Schmp. 256°. K-salz amorph. Ca-salz, weisse Körner oder Warzen; löslich in 5000 Thln. H^2O von 20°. Ba-salz $+3H^2O$, schöne Nadeln; löslich in 4300 Thln. H^2O von 21°. Tribrom-β-Naphtoësäure aus β-Naphtoësäure und Brom beim Erhitzen auf schliesslich 350° neben gebromtem Naphtalin und CO^2, feine, weisse Körper; Schmp. 269 bis 270°; sublimirt unter theilweiser Verkohlung. Ammoniumsalz, seideglänzende Nädelchen; ebenso K- und Na-salz. Ba-salz, weisses Pulver. Tetrabrom-α- und β-Naphtoësäure, aus beiden Naphtoësäuren beim Erhitzen mit 4 bis 5 Mol. Brom auf 350°. α-Säure, Krystallkörner; Schmp. 239°; sublimirt in feinen Nadeln. β-Säure, Krystallkörner; Schmp. 259 bis 260°; sublimirt in Nadeln unter theilweiser Verkohlung. Ba-salz der β-Säure, weisses Pulver (O. Hausamann [1]).)

Anhydrid der β-Naphtoësäure, $\left.\begin{matrix}\beta\text{-}C^{10}H^7CO\\ \beta\text{-}C^{10}H^7CO\end{matrix}\right\rangle O$, aus β-Naphtoylchlorid und Calcium-β-naphtalat, seideglänzende Blättchen; Schmp. 133 bis 134°. α-β-Naphtoësäure-Anhydrid, $\left.\begin{matrix}\alpha\text{-}C^{10}H^7CO\\ \beta\text{-}C^{10}H^7CO\end{matrix}\right\rangle O$, aus α-Naphtoylchlorid und Kalium-β-naphtalat, Nadeln; Schmp. 126°. (O. Hausamann [2]).)

Sulfonaphtoësäuren. M. Stumpf [3]) hat durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf α-Naphtoësäure drei Monosulfosäuren α-, β- und γ-Säure erhalten und sind danach die Angaben Battershall's [4]) zu corrigiren. α-Sulfonaphtoësäure, Nadeln

1) Berl. Ber. 9, 1517.
2) Berl. Ber. 9, 1513.
3) Dissertation, Tübingen 1876.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 377.

Schmp. 235°. Saures Bariumsalz, $+2H^2O$. β-Sulfonaphtoësäure, nicht krystallisirt, Schmp. 218 bis 222° wobei Zersetzung. Saures Bariumsalz, $+4H^2O$, seideglänzende Häärchen. Neutr. Ba-salz $+3H^2O$, Nadeln. Neutr. K-salz, zerfliesslich. γ-Sulfonaphtoësäure, verfilzte Nadeln, Schmp. 182 bis 185°, zersetzt sich bei 187°. Saures Ba-salz $+H^2O$; krystallinisch; fällt nieder auf Zusatz von $BaCl^2$ und HCl zu K-salz. Neutr. Ba-salz $+\frac{1}{2}H^2O$. K-salz, büschelförmig gruppirte, zerfliessliche Nadeln. Aus β- oder Isonaphtoësäure hat M. St. zwei Monosulfosäuren α- und β-Säure erhalten. α-Sulfoisonaphtoësäure, Schmp. 229 bis 230°. Saures Ba-salz $+6\frac{1}{2}H^2O$, seideglänzende Nadeln. Neutr. Ba-salz $+6\frac{1}{2}H^2O$ ebenso. Neutr. K-salz ebenso. Neutr. Ba-salz der β-Sulfoisonaphtoësäure enthält $2H^2O$; Nadeln.

Oxynaphtoësäuren. Die drei Sulfoderivate der α-Naphtoësäure geben beim Schmelzen ihrer K-salze mit KOH α-, β- und γ-Oxynaphtoësäure. α-sulfoisonaphtoësaures Kalium gibt die α-Oxyisonaphtoësäure. α-Oxynaphtoësäure Schmp. 234 bis 237°, feine Häärchen. Gibt mit Kalk destillirt α-Naphtol. β-Oxynaphtoësäure ebenso, Schmp. 245 bis 247°, gibt β-Naphtol. γ-Oxynaphtoësäure, Nadeln, Schmp. 186 bis 187°, gibt β-Naphtol. α-Oxyisonaphtoësäure, Schmp. 210 bis 211 (Battershall 212 bis 213°) gibt α-Naphtol.

β-Dinaphtylketon. (O. Hausamann [1]).)

Anthracengruppe.

Ueber **Anthracen**nachweisung und -Bestimmung liegen Angaben vor von Fr. Versmann [2]), C. Caspers [3]), R. Lucas [4]), Joseph Bennett Bros [5]) und J. T. Brown [6]). Ferner berichtet F. Versmann [7]) über Anthracenproduction. Anthracen liefert bei durchgreifender Chlorirung (mittelst Chlorjod bei 350°, mittelst $SbCl^5$ bei 280 bis 300°), Perchlormethan, Perchlorbenzol und wenig eines in weissen Täfelchen krystallisirenden, in Benzol unlöslichen Körpers, wahrscheinlich des Perchloranthracens (bei Anwendung von $SbCl^5$ entstanden nur die beiden ersten Verbindungen (G. Ruoff [8])).

Anthracendibromid, $C^{14}H^{10}Br^2$, hat W. H. Perkin [9]) dar-

1) Berl. Ber. **9**, 1515; s. auch Jahresb. f. r. Ch. 1875, 353.
2) Ch. News. **34**, 177; 191; 201.
3) Ch. News. **34**, 211.
4) Ch. News. **34**, 267.
5) Ch. News. **34**, 279.
6) Ch. News. **34**, 136.
7) Ch. News. **34**, 210.
8) Berl. Ber. **9**, 1488.
9) Ch. News. **34**, 145.

gestellt, durch Zusatz von Brom (1 Mol.) in CS^2 zu einer stark mit Eis abgekühlten Lösung von reinem Anthracen (1 Mol.) in CS^2. Es bildeten sich nach einiger Zeit kleine, weisse, glänzende Krystalle des Dibromids, die sich ungemein leicht zersetzen. Es krystallisirt in flachen, langen Prismen, welche rasch gelb und opak werden und bei gewöhnlicher Temperatur schon HBr abgeben. Bei Oxydation liefert es Anthrachinon. Beim gelinden Erhitzen zerfällt es glatt in Bromwasserstoff und

Monobromanthracen, $C^{10}H^9Br$. Dieses findet sich auch in der Mutterlauge des Dibromids und wird daraus durch Abdestilliren des CS^2, wenn auch nicht ganz rein gewonnen. Es bildet lange, gelbe Nadeln; Schmp. 100°; leicht löslich in Benzol und CS^2, weniger in Alkohol; löst sich in rauchender Schwefelsäure und auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt ein brauner Niederschlag. Mit benzolischer Pikrinsäure zusammengebracht gibt es eine Verbindung, die sublimirtem Alizarin nicht unähnlich ist.

Anthracendichlorid beschreibt W. H. P. als beim Erhitzen leicht in HCl und Monochloranthracen zerfallend. Den Schmelzpunkt des Monochloranthracens, $C^{14}H^9Cl$, gibt er zu 103° an.

Dibromanthracen, $C^{14}H^8Br^2$, hat Oswald Miller [1]) durch Erhitzen von Dibromanthrachinon mit HJ und rothem Phosphor während acht Stunden auf 150° erhalten. Wird höher erhitzt so entsteht wahrscheinlich Monobromanthracen. Das neue Dibromanthracen krystallisirt aus Alkohol in goldglänzenden, parallelogrammförmigen Tafeln; Schmp. 190 bis 192°; schwer löslich in Benzol und Alkohol, jedoch leichter als das Isomere. Löst sich unverändert in conc. H^2SO^4 zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Gibt bei Oxydation Dibromanthrachinon.

Anthrachinonderivate.

C. Liebermann [2]) hat die Resultate seiner neueren Untersuchungen über die Anthrachinongruppe in einer ausführlichen Abhandlung zusammengestellt.

A. Henniges [3]) beschreibt mehrere Verfahren zur Gewinnung vom **Anthrachinon** aus Anthracen. Anthracen wird mit $MnCl^2$, $PtCl^4$ oder $CoCl^2$ und Bleichkalk behandelt. Es entsteht ein chlorhaltiges Product neben viel Anthrachinon. Auch aus Anthracen und

1) Ann. Ch. **182**, 366.
2) Ann. Ch. **183**, 145 bis 225; vergl. Berl. Ber. **5**, 868 und Jahresb. f. r. Ch. 1875, 355 bis 362 und diesen Bericht pag. 340 u. ff.
3) Dingl. pol. J. **221**, 351.

Metallchloriden ($FeCl^3$) oder Nitraten (Eisennitrat) bildete sich Anthrachinon. Am vortheilhaftesten erhält man aus Anthracen durch Einwirkung von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Anthrachinon, welches übrigens nur durch Sublimation gereinigt werden kann.

Anthranol nennen C. Liebermann und Topf [1]) eine Verbindung, welche sie durch Erhitzen von Anthrachinon (20 Gr.) mit Jodwasserstoff (spec. Gew. 1,7; 80 Gr.) und weissem Phosphor (4 Gr.) am Rückflusskühler während ¼ Stunde erhalten haben. (Erhitzt man 1 St. mit mehr Phosphor (6 Gr.) so entsteht Anthracendihydrür.) Anthranol bildet aus Alkohol umkrystallisirt gelbliche Nadeln, löslich in kochenden verdünnten Alkalien mit gelber Farbe; wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure in gelben Flocken gefällt; Schmp. 163 bis 170°. Ihre Formel ist, $C^{14}H^{10}O$ und Constitution $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CH^2}\rangle C^6H^4$ oder $C^6H^4\langle{}^{COH}_{CH}\rangle C^6H^4$. Wird in alkalischer Lösung rasch oxydirt; wobei sich beim Kochen unter Entfärbung der Flüssigkeit Anthrachinon abscheidet. Gibt mit Zinkstaub erhitzt Anthracen, mit CrO^3 oder HNO^3 in Eisessig oxydirt Anthrachinon. Ein Nitroproduct krystallisirt in Nadeln. Essigsäure-Anhydrid erzeugt Acetylverbindung, welche in hellgelben Nadeln krystallisirt.

Eine Anzahl Oxyanthrachinone geben in derselben Weise behandelt wie oben für Anthrachinon beschrieben in gelben Nadeln krystallisirende Reductionsproducte, welche alle mit gelber Farbe und starker Fluorenscenz in Alkali löslich sind.

Dibromoxyanthrachinon siehe pag. 304.

Ueber **isomere Dioxyanthrachinone** liegen Mittheilungen vor von E. Schunk und H. Roemer [2]), E. Ullrich und H. v. Perger [3]), A. Rosenstiehl [4]) und W. H. Perkin [5]). E. Sch. und H. R. beschreiben das von ihnen schon avisirte Isomere des Alizarins genauer und nennen es Isoanthraflavinsäure. E. U. und H. v. P. haben eine Verbindung unter dem Namen Anthraxanthinsäure (neben Isopurpurin des Handels vorkommend) beschrieben, erklären dieselbe für verschieden von Isoanthraflavinsäure, während A. R. die Identität dieser Säure mit Anthraflavinsäure behauptet und W. H. P. die Bildung der Isoanthraflavinsäure aus einer Anthrachinondisulfosäure beim Erhitzen derselben mit verd. Kalilauge auf 180 bis 190°, beschreibt, und A. R. die Mittheilung macht, dass

---

1) Berl. Ber. **9**, 1201.
2) Berl. Ber. **9**, 379; Ch. News. **33**, 233; vergl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1875, 358.
3) Berl. Ber. **9**, 131; 574.
4) Berl. Ber. **9**, 946; Compt. rend. **82**, 1394; Dingl. pol. J. **222**, 275.
5) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 851.

das Anthraflavon von Barth und Senhofer [1]) eine Mischung von Anthraflavinsäure [2]) und Isoanthraflavinsäure sei. Indem wir bezüglich der Details der einzelnen auf diese Ergebnisse bezüglichen Versuche auf die Abhandlungen verweisen, beschränken wir uns auf eine Beschreibung der Isoanthraflavinsäure nach Schunk und Roemer, bemerken jedoch, dass diese Autoren in einer neuesten Mittheilung [3]) die Richtigkeit von A. R.'s letzter Annahme Anthraflavon sei eine Mischung von Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure bestreiten und zeigen, dass Anthraflavon in der That eine Mischung ist, als Bestandtheile aber enthalte: Anthraflavinsäure und ein neues Dioxyanthrachinon, welche sich leicht durch Barytwasser oder noch leichter durch Benzol von einander trennen lassen, da das neue Dioxyanthrachinon in Benzol leicht löslich ist. Ausser diesen beiden ist noch ein dritter Körper vorhanden, der sich in conc. Schwefelsäure mit prachtvoll purpurrother Farbe löst. Von Isoanthraflavinsäure findet sich keine Spur. Das neue Dioxyanthrachinon (Metabenzbioxyanthrachinon) krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Nadeln; Schmp. 291 bis 293°; löslich in Kalilauge mit rein gelber Farbe; leicht löslich in Eisessig; Calciumsalz fast unlöslich. Liefert bei Einwirkung von Kalihydrat einen Farbstoff, von dem es noch nicht sichergestellt ist, wie er sich zum Anthrapurpurin verhält.

Isoanthraflavinsäure, $C^{14}H^{8}O^{4}$, ist im Rohalizarin enthalten; durch Auskochen desselben mit Kalkwasser werden Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure gelöst. Beide werden durch Barytwasser von einander getrennt. Bildet aus Alkohol krystallisirt goldgelbe, glänzende Blättchen oder lange, gelbe Nadeln, die 1 Mol. $H^{2}O$ enthalten. Schmp. über 330°. In Eisessig schwerer löslich als in Alkohol, in Benzol, Chloroform und Aether fast unlöslich; in conc. heisser Schwefelsäure mit tiefrother Farbe löslich, leicht löslich in Baryt- und in Kalkwasser mit tiefrother Farbe, Bariumsalz ist $C^{14}H^{6}BaO^{4} + 2H^{2}O$. Kohlensäure scheidet aus der Barytlösung die freie Isoanthraflavinsäure ab, beim Kochen bildet sich aber wieder das Bariumsalz. Die Säure ist löslich in alkoholischem Bleiacetat, sublimirt in glänzenden, gelben Nadeln oder Blättern. Tetrabromisoanthraflavinsäure, $C^{14}H^{4}Br^{4}O^{4}$, gelbe Nadeln. Diacetylisoanthraflavinsäure, $C^{14}H^{6}O^{4}(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}$, blassgelbe unter dem Mikroskop zu erkennende Krystalle; Schmp. über 180° (nach W. H. Perkin). Diäthylisoanthraflavinsäure, $C^{14}H^{6}O^{4}(C^{2}H^{5})^{2}$, aus freier Säure, Natronlauge und Jodäthyl, lange, hellgelbe Nadeln; Schmp. 193 bis 194°. Lösung in

1) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 388.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 391.
3) Berl. Ber. **10**, 1225.

conc. Schwefelsäure zeigt zwei undeutlich ausgebildete Absorptionsbänder im Grün und Gelb und bei stärkerer Concentration noch eines im Blau. Beim Schmelzen mit KOH liefert Isoanthraflavinsäure Anthrapurpurin [1]) (siehe auch W. H. Perkin). E. Sch. und H. R. erwähnen noch einer Privatmittheilung von H. Caro an Sie wonach die Anthraflavinsäure und die Isoanthraflavinsäure ihre Entstehung der Zersetzung zweier isomerer Anthrachinondisulfosäuren durch gemässigte Einwirkung von Alkali verdanken. Zum Vergleich mit den Derivaten der vorigen Verbindung haben E. Sch. und H. R. noch folgende Derivate der Anthraflavinsäure (Schmp. über 330°) dargestellt.

Tetrabromanthraflavinsäure, $C^{14}H^4Br^4O^4$, gelbe Nadeln. Diacetylanthraflavinsäure, Schmp. 227°. Diäthylanthraflavinsäure, hellgelbe, grosse Krystalle; Lösung in conc. Schwefelsäure gibt ein deutliches Absorptionsband in der Grenze des Grün und Blau. Schmp. 232°. Dimethylanthraflavinsäure, der Aethylverbindung ähnlich; Schmp. 247 bis 248°. Anthraflavinsäure gibt beim Schmelzen mit KOH ein neues Trioxyanthrachinon genannt Flavopurpurin (siehe unten).

Purpuroxanthin [2]) oder Xanthopurpurin, $C^{14}H^8O^4$, hat H. Plath [3]) durch Kochen einer alkalischen Lösung von Purpurin mit Zinnsalz, in Natronlauge gelöst, erhalten. Er fand den Schmp. 262 bis 263°; krystallisirt aus Eisessig in prächtig glänzenden, derben Nadeln. Mit Natriumacetatlösung gekockt gibt es ein, in rothen Nadeln krystallisirendes Salz. Calciumsalz, dunkle, rothbraune Nadeln. Dimethylpurpuroxanthin, $C^{14}H^6O^2(OCH^3)^2$, hellgelbe Nadeln; Schmp. 178 bis 180°. Diäthylpurpuroxanthin etwas dunklere Nadeln; Schmp. 170°. Dibrompurpuroxanthin, $C^{14}H^6Br^2O^4$, orangefarbene, sternförmig gruppirte Nadeln; Schmp. 227 bis 230°; deren Ammoniumsalz, $C^{14}H^4Br^2O^4(NH^4)^2$, bildet rothe, verfilzte Nädelchen. Dinitropurpuroxanthin, $C^{14}H^6(NO^2)^2O^4$, hellrothe Nädelchen; Schmp. 249 bis 250°; deren Ammoniumsalz, $C^{14}H^5(NO^2)^2O^4NH^4$, aus Nitroverbindung und Ammoniumacetat, hellgelbe, seideglänzende Nadeln; Bariumsalz, $C^{14}H^4(NO^2)^2O^4Ba$, dunkle, rothe Nadeln. Als H. P. Purpuroxanthin in conc. H^2SO^4 löste und durch diese Lösung einen Strom N^2O^3 leitete, so erhielt er nach dem Verdünnen mit sehr viel Wasser einen braunen Niederschlag, der von Aether aufgenommen wurde. Der Aether ward verdunstet und es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der aus Eisessig umkrystallisirt, derbe stahlblaue Nadeln lieferte, welche im durchfallenden Lichte röthlich

1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 392.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 453.
3) Berl. Ber. **9**, 1204.

schimmerten. In Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig war der Körper leicht löslich; er färbt Wolle orange; Schmp. 249°. Formel, $C^{14}H^{6}(NO^{2})^{2}O^{4}$. Schmp. und Zusammensetzung stimmen mit denen des Dinitropurpuroxanthins überein; Eigenschaften sind verschieden.

Anthraxanthinsäure (siehe oben pag. 336) beschreiben E. Ullrich und H. v. Perger folgendermassen: Krystallisirt aus wässerigem Alkohol ohne Krystallwasser. In kaltem Eisessig unlöslich, selbst bei Siedehitze schwer; in kaltem Alkohol schwer löslich, in heissem leichter; krystallisirt aus heissem Alkohol in goldglänzenden, kleinen Nadeln; in Benzol unlöslich; in Aether löslich. In kaltem Barytwasser fast unlöslich, in heissem löslich; beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Bariumsalz in rothbraunen Nadeln aus. Die ammoniakalische Lösung der Säure wird durch Barytwasser total zersetzt und gefällt. In kaltem Kalkwasser sehr wenig löslich, in heissem noch schwerer. Wird durch CO^{2} aus Ba-salz abgeschieden. Die Lösung in Alkalien ist schön gelbroth; nach kurzem Stehen nicht zu verdünnter Lösungen krystallisirt bei Ueberschuss des Alkalis das Salz in prächtig orange- bis chromsäurerothen filzigen Nadeln aus. Das reine Natriumsalz kann aus Aether umkrystallisirt werden. Die Säure sublimirt unter theilweiser Zersetzung in prächtig irisirenden gelben Blättchen. Wird durch Schmelzen mit Aetznatron nicht verändert.

Es sind somit jetzt mit Sicherheit folgende Dioxyanthrachinone zu unterscheiden: Alizarin, Chinizarin [1]), Anthravinsäure [2]), Chrysazin [3]), Isoanthraflavinsäure, Purpuroxanthin [4]) und Metabenzbioxyanthrachinon (siehe oben pag. 337) [5]).

Alizarin lässt sich nach Beobachtungen im C. Nienhaus [6]) durch salpetrige Säure zu Anthrachinon reduciren, wenn man salpetrige Dämpfe in eine Lösung des Alizarins in conc. Schwefelsäure oder Eisessig leitet. Zu diesen Versuchen diente sowohl künstliches, als auch natürliches Alizarin. Ebenso wird Purpurin zu Anthrachinon reducirt. Bei der Reduction des Alizarins schien als Zwischenproduct Monoxyanthrachinon gebildet zu werden, während ein Entstehen von Alizarin aus Purpurin nicht zu constatiren war.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 390.
2) ib. 391.
3) ib. 1875, 358.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 453.
5) Vielleicht reiht sich hieran noch die Frangulinsäure (siehe über diese bei Emodin pag. 342); Chrysophansäure, die früher auch für isomer mit Alizarin galt, ist als ein Homologes desselben erkannt (Jahresb. f. r. Ch. 1875, 360.
6) Berl. Ber. 8, 774.

Nitroalizarin, $C^{14}H^{7}(NO^{2})O^{4}$, hat A. Rosenstiehl [1]) erhalten als er die Dämpfe von Untersalpetersäure über trockenes Alizarin leitete, welches zu einer sehr dünnen Schicht ausgebreitet war. Das Product scheint identisch zu sein mit dem von Perkin [2]) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diacetylalizarin erhaltenen. Das Nitroalizarin krystallisirt aus Chloroform in orangefarbenen Blättchen mit grünem Reflex; es ist wenig löslich in Wasser, löslich in verschiedenen neutralen Lösungsmitteln, ferner in Essigsäure und Schwefelsäure. Seine Lösung in Alkalien ist violettroth, sein Kalklack ebenso. Es schmilzt bei ca. 230° und sublimirt bei höherer Temperatur unter starker Zersetzung und unter gleichzeitiger Bildung gelber Blättchen mit grünem Reflex und rother Nadeln. Lässt sich leicht amidiren. Wird seine alkalische Lösung mit Phosphor behandelt so wird dieselbe zuerst blau, dann grün, zuletzt gelb. Ein Amidoproduct ist nicht analysirt. Nitroalizarin verbindet sich bei Gegenwart einer Beize mit vegetabilischer Faser. Näheres über das Verhalten mit Alizarin gefärbter Stoffe gegen salpetrige Säure siehe Abh.

Chrysamminsäure aus Aloë ist Tetranitrochrysazin oder Tetranitrodioxyanthrachinon und entsteht beim Nitriren des Chrysazins. Sie unterscheidet sich wesentlich von Tetranitrochrysophansäure (siehe unten pag. 342). Tetranitrochrysazin bildet kleine rhombische Krystalle (Messung durch Hirschwald siehe Abh.). Eine genaue Vergleichung von Chrysamminsäure aus Aloë und Tetranitrochrysazin hat deren völlige Identität ergeben. Kaliumsalz, $C^{14}H^{2}(NO^{2})^{4}O^{4}K^{2}$, ist wasserfrei; metallglänzende, schwer lösliche Nadeln. Calciumsalz, $C^{14}H^{2}(NO^{2})^{4}O^{4}Ca$, goldglänzende Nadeln. Magnesiumsalz, $C^{14}H^{2}(NO^{2})^{4}O^{4}Mg+5H^{2}O$, prachtvolle, rothgelbe glänzende Krystalle. Bariumsalz, $C^{14}H^{2}(NO^{2})^{4}O^{4}Ba$, nicht rein erhalten. (C. Liebermann und F. Giesel [3]).)

A. Rosenstiehl [4]) hat durch frühere Versuche dargethan, dass man beim Färben mit Alizarin und Purpurin bessere Resultate erhält, wenn man zu dem Bade eine gewisse Menge von Calciumbicarbonat setzt. Wenn die Temperatur eines solchen Bades erhöht wird, so entweicht Kohlensäure und es fällt ein Kalklack nieder, wodurch ein Verlust an Farbstoff veranlasst wird. Durch einen fortwährenden Strom von Kohlensäure, den man durch die Flüssigkeit streichen lässt, verhütet man die Lackbildung. Bei Versuchen im Grossen verhält sich die Sache nicht so günstig. Calciumacetat kann an Stelle des Calciumbicarbonats treten und man er-

1) Compt. rend. **82**, 1455; **83**, 73; Bull. soc. chim. **26**, 63.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 357.
3) Berl. Ber. **9**, 329; Ann. Ch. **183**, 193 bis 300; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 358.
4) Compt. rend. **82**, 86; Berl. Ber. **9**, 192.

reicht mit diesem die gleichen Resultate. Das Sauerwerden der Flüssigkeit durch sich bildende Essigsäure während der Operation ist von keinem Einfluss. Auch $CaCl^2$ und $Ca(NO^3)^2$ kann man anwenden, doch lässt sich dann das Färbebad nicht vollständig erschöpfen, da die freiwerdende Salzsäure oder Salpetersäure dieses verhindert.

G. Witz[1]) beschreibt ein Verfahren zu Unterscheidung von Alizarin und Purpurinfarben auf Baumwolle, welches darauf beruht, dass Alizarinfarben auf Baumwolle einer alkalischen, sehr verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat widerstehen, Purpurinfarben nicht.

Flavopurpurin, $C^{14}H^8O^5$, nennen E. Schunk und H. Römer[2]) ein neues Isomeres des Purpurins, welches beim Schmelzen von Anthraflavinsäure mit KOH oder beim Erhitzen mit starker Kalilauge unter Druck entsteht. Goldgelbe Nadeln, wasserfrei; leicht löslich auch in kaltem Alkohol, wenig löslich in kochendem Wasser; schwer löslich in Aether; conc. Schwefelsäure löst mit rothbrauner Farbe, Kalilauge mit Purpurfarbe; Baryt löst selbst in der Hitze nur wenig; NH^3 und Na^2CO^3 lösen mit gelbrother Farbe. Sublimirt in langen Nadeln. Alkalische Lösung gibt zwei Absorptionsbänder, etwas ferner vom Roth als beim Alizarin und einen breiten Streifen im Blau. **Anthrapurpurin** entsteht aus Isoanthraflavinsäure (siehe pag. 338). A. Rosenstiehl[3]) macht hiezu die Bemerkung, dass die beiden Trioxyanthrachinone identisch seien mit denen, die er als Zersetzungsproducte des Anthraflavons schon beobachtet habe und dass er daraus den Schluss gezogen habe, das Anthraflavon sei selbst ein Gemenge, was durch eine Zerlegung des Anthraflavons in zwei Isomere, die Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure, bestätigt wird (siehe hiezu die neueste Mittheilung von Schunk und Römer pag. 337).

Triacetyloxychrysazin, $C^{14}H^5(C^2H^3O)^3O^5$, bildet hellgelbe Nadeln; Schmp. 192 bis 193°. **Triacetylpurpurin,** gelbliche Nadeln, schmilzt bei 190 bis 193°. (C. Liebermann und F. Giesel[4]).)

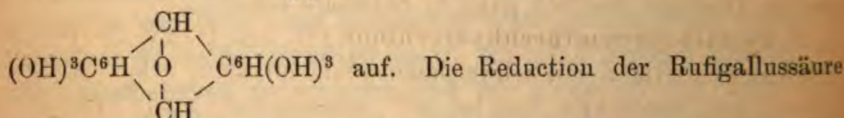
Durch Kochen von **Pseudopurpurin** mit Wasser hat A. Rosenstiehl[5]) neben Purpurin eine damit isomere Verbindung Purpurin-ε erhalten. Die letztere Substanz entsteht nur in sehr geringer Menge. Sie bildet ein leichtes, orangegelbes Pulver, welches bei 180° zu schmelzen anfängt und bei höherer Temperatur unter theilweiser Zerstörung sublimirt. Sie ist in Wasser löslicher als die an-

---

1) Muster-Zeitung **24,** 348; C.Bl. 1875, 784; Z. anal. Ch. **15,** 354.
2) Berl. Ber. **9,** 678.
3) Berl. Ber. **9,** 946; Compt. rend. **82,** 1394; Dingl. pol. J. **222,** 275.
4) Berl. Ber. **9,** 332; Ann. Ch. **183,** 192.
5) Compt. rend. **83,** 827; Berl. Ber. **9,** 1808.

dern Krappfarbstoffe; sehr leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Benzol und Chloroform. Mit Alkalien bildet das Purpurin-ε rothe Lösungen, deren Farbe zwischen denen des Purpurins und Purpuroxanthins liegen. Es wird von Eisenbeizen nicht fixirt, dagegen färbt es Thonerdebeizen orangefarben. In alkalischer Lösung widersteht es der oxydirenden Wirkung des Kaliumpermanganats. Aus Purpuroxanthin[1]) entsteht es durch Oxydation mit $KMnO^4$ und beim Erhitzen mit Phosphor bei Gegenwart von Alkali geht es in dieses über. In siedender alkalischer Lösung verwandelt es sich in das isomere Purpurin.

Rufigallussäure wird nach W. Klobukowski[2]) durch abgekühlte, rauchende Salpetersäure oxydirt. Es entsteht CO^2 und Oxalsäure. Es gelang auf keine Weise eine Sulfosäure darzustellen. Bei Destillation der Rufigallussäure mit Kalk oder Baryt entstanden Naphtalin und $CaCO^3$. Essigsäure-Anhydrid soll eine Hexacetylverbindung geben[3]). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und weissem Phosphor auf 120 bis 130° (höher erhitzt gab die Masse harzige Producte) entstand eine krystallinische Substanz, der W. K. die Formel $C^{14}H^{10}O^7$ gibt. Dieselbe liefert bei Destillation mit Zinkstaub Anthracen und beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid eine krystallinische Verbindung, deren Analyse auf die Formel $C^{26}H^{22}O^{13}$ [also $C^{14}H^4O^7(C^2H^3O)^6$] hinweist. W. K. stellt für die Rufigallussäure die Formel $(OH)^3C^6H\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^6H(OH)^3$ und für das Reductionsproduct



auf. Die Reduction der Rufigallussäure zu Alizarin durch Natriumamalgam[4]) wird bestätigt.

Tetranitrochrysophansäure oder Tetranitrodioxymethylanthrachinon beim Nitriren der Chrysophansäure entstehend, bildet goldglänzende Blättchen (klinorhombisch, Krystallmessung durch Hirschwald siehe Abh.). Kaliumsalz, $C^{15}H^4(NO^2)^4O^4K^2$, rothe, dünne Nadeln. Calciumsalz, $C^{15}H^4(NO^2)^4O^4Ca$, fadenförmige, nicht metallglänzende Nadeln. Magnesiumsalz, $C^{15}H^4(NO^2)^4O^4Mg$, rothes, schwer lösliches Pulver. (C. Liebermann u. F. Giesel[5]).)

Emodin, Trioxymethylanthrachinon, $C^{15}H^{10}O^5$, haben C. Liebermann und M. Waldstein[6]) in der Faulbaumrinde

1) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 453.
2) Berl. Ber. **9**, 1256.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 316.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 356.
5) Berl. Ber. **9**, 329; Ann. Ch. **183**, 193 bis 200; vergl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1875, 361.
6) Berl. Ber. **9**, 1775. Es ist aus dieser Abhandlung nicht recht klar zu ersehen ob die Verf. die älteren An-

aufgefunden. Durch Vergleichung des Emodins aus Rhabarber und aus Faulbaumrinde wurde deren Identität auf das Unzweifelhafteste festgestellt. Beide schmelzen, wenn stark getrocknet, bei 257°. Die Triacetylverbindungen schmelzen beide bei 193°. Auch das Verhalten der beiden Verbindungen gegen Lösungsmittel, Alkalien, Baryt- und Kalkwasser, Alaunlösung und beim Nitriren, beim Erhitzen mit Zinkstaub ist bei Beiden genau das gleiche.

Phenanthren.

Phenanthren liefert bei durchgreifender Chlorirung (pag. 106) Perchlormethan und Perchlorbenzol. (G. Ruoff[1].)

Dass **Phenanthrenchinon** beim Erhitzen mit Natronkalk neben einem »rothen Körper«[2]) Diphenyl liefert bestätigen R. Anschütz und G. Schultz[3]) und zeigen gleichzeitig, dass bei Anwendung von gebranntem Kalk statt Natronkalk neben einem »rothen, hochsiedenden Körper« Diphenylenketon und Fluoren gebildet werden. Mononitrophenanthrenchinon, $C^{14}H^7(NO^2)O^2$, erhielten dieselben Autoren[4]), als Sie Phenanthrenchinon mit einer Mischung rauchender Salpetersäure mit einer solchen von 1,4 spec. Gew. kochten und die erhaltene Lösung mit Wasser fällten. Aus Eisessig krystallisirt, goldglänzende Blättchen; Schmp. 257°; in Eisessig schwer, in Alkohol unlöslich. Mit Natronkalk destillirt, lieferte es ein Destillat, das sich ganz in Salzsäure löste.

Diamidophenanthrenhydrochinon (?) aus Diamidophenanthrenchinon mit Schwefelammonium erhalten, liefert beim Erhitzen mit Natronkalk eine bei 157° schmelzende, schön krystallisirende Base, die vielleicht isomer mit Benzidin ist. (G. Schultz[5].)

Anhang.

Thallen, dessen Quellen und Historisches, betreffend dessen Entdeckung von Henry Morton[6]). Petrozcene, Carbozcene,

---

gaben von Faust über Frangulinsäure (Jahresb. f. r. Ch. 1873, 389) für falsch halten. Frangulinsäure halten Sie für verschieden von Emodin und sind der Ansicht, es könne Frangulinsäure vielleicht ein Dioxymethylanthrachinon sein. Dann würde auch die Formel des Frangulins zu verändern sein. Darüber ist nichts bestimmtes mitgetheilt.

1) Berl. Ber. **9,** 1490.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 398.
3) Berl. Ber. **9,** 1400.
4) Berl. Ber. **9,** 1404.
5) Berl. Ber. **9,** 548.
6) Pogg. Ann. **159,** 653; Ch. News. **34,** 188.

Bicarbozcene und Percarbozcene, die auf der Ausstellung in Philadelphia (1876) waren, sind unreines Thallen.

O. Burg[1]) beschreibt einen Kohlenwasserstoff **$C^{18}H^{12}$**, den Er aus den schweren, hochsiedenden Oelen des Braunkohlentheers gewonnen hat. Das Oel wurde mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol vermischt; es schieden sich reichlich rothbraune lange Nadeln einer Pikrinsäureverbindung aus. Diese wurden durch Ammoniak zersetzt, wobei wieder ein Oel erhalten wurde, das dann mit Chlor ein Chlorid $C^{18}H^{8}Cl^{4}$ und mit Brom ein Bromid $C^{18}H^{8}Br^{4}$ lieferte. Das Chlorid konnte auch direct aus dem Braunkohlentheeröl gewonnen werden, durch Einleiten von Chlor in das mit Benzol vermischte Oel. Durch Erhitzen mit Zinkstaub ging das Chlorid in den Kohlenwasserstoff $C^{18}H^{12}$ über. Derselbe krystallisirt in schönen Blättern, ist in Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform und CS^{2} löslich, gibt grünfluorescirende Lösungen und schmilzt bei 200°. Sdp. über 360°. In $CHCl^{3}$ gelöst, gibt es mit Brom eine Verbindung $C^{18}H^{9}Br^{3}$, kleine Nadeln. Bei der Oxydation mit CrO^{3} in Eisessig liefert er einen braunen, chinonartigen Körper, $C^{10}H^{6}O^{2}$.

1) Berl. Ber. **9**, 1207.

Ortsbestimmungen der substituirenden Gruppen in den Benzolderivaten.

Allgemeines.

(Benzolformel, Zahl der möglichen Derivate, Ortsbestimmungen, Gesetzmässigkeiten bei der Substitution, Umlagerungen, Nomenclatur etc.)

Benzolformel. J. H. van t'Hoff [1]) vergleicht die Sechseckformel Kekulé's mit der Prismenformel von Ladenburg [2]) und kommt zu dem Schluss, dass die erstere sich den Thatsachen am besten anschlösse. Ladenburg hat bekanntlich darauf hingewiesen, dass Kekulé's Formel mehr als 3 Biderivate voraussehen lasse (1 : 2 nicht = 1.6), während die Prismenformel nur zu 3 Biderivaten führe. v. Hoff ist dagegen der Ansicht, dass die vollkommen gleichen Symmetrieverhältnisse beider Formeln (beide haben 4 Symmetrieebenen, von denen sich 3 in einem Winkel von 60° schneiden) eine Gleichheit der hergeleiteten Isomeriefälle nothwendig machen.

Die Möglichkeit zweier Orthoderivate z. B. 1.2 und 4.5 findet

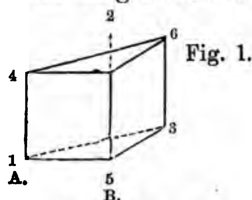


Fig. 1.

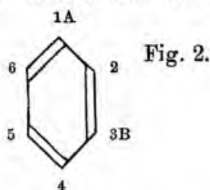


Fig. 2.

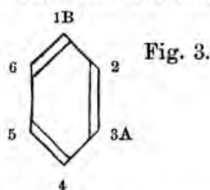


Fig. 3.

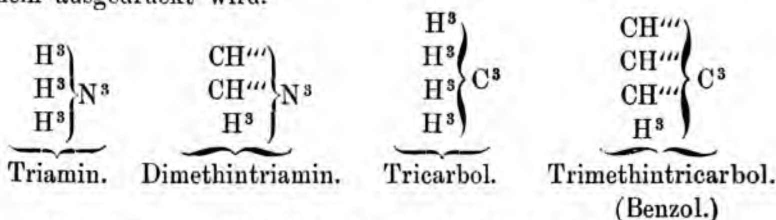
sich auch bei der Prismenformel; unter sich vollkommen gleich sind bei dieser Formel 1 : 2, 5 : 6 und 3 : 4, verschieden aber von 4 : 5, 2 : 3 und 6 : 1. Es ist unmöglich, erstere Fälle durch Drehung des Prismas in letztere überzuführen. Auch für die Metaderivate ergeben sich 2 Fälle, wenn die betreffenden Wasserstoffatome durch verschiedene Atome A und B ersetzt werden, wie dies aus Figur 2 und 3 erhellt, und dasselbe gilt auch für die Prismenformel: A an 1 und B an 5 ist verschieden von B an 1 und A an 5 (siehe Fig. 1).

---

1) Berl. Ber. **9,** 1881.
2) Derselbe Bericht 1874, 458 — Theorie der arom. Verbindungen.

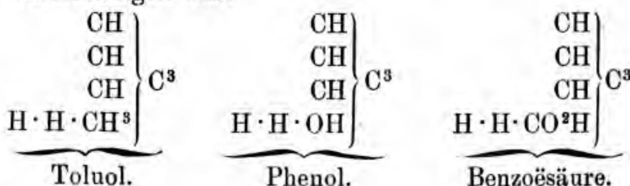
H. Kolbe [1]) hat für das Benzol eine Formel aufgestellt, welche sich von der Kekulé'schen und den übrigen, in letzter Zeit mehrfach discutirten Formeln ganz wesentlich unterscheidet. Kolbe geht hierbei von der Idee aus, dass wenn aus einer chemischen Verbindung, durch Austausch der gleichnamigen Elemente gegen ein und dieselbe Substanz, isomere Producte entstehen, die substituirten Atome in der Verbindung nicht gleichen Werth, sondern verschiedene Functionen haben. Aus dem Phenol lassen sich z. B. 2 isomere Nitrophenole, 2 isomere Carbonsäuren etc. herstellen. Die neben dem OH vorhandenen 5 At. H können also nicht gleichwerthig sein und demnach müssen auch die 6 HAtome im Benzol ungleichen Werth besitzen.

Kolbe vergleicht nun das Benzol mit einem für sich nicht existenzfähigen Triamin, in welchem 6 At. H durch 2 At. des dreiwerthigen Radicales CH (Methin) vertreten werden, es ist für ihn ein ebenfalls für sich nicht existirendes Tricarbol, in dem 9 H durch 3 Methin ersetzt worden sind, wie dieses durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird.

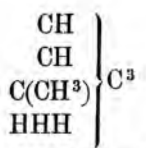


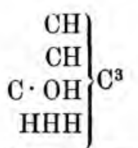
Wie in dem Dimethintriamin die typischen HAtome andern Werth besitzen, als die beiden HAtome der zwei Methinradicale, so haben auch die drei typischen HAtome im Benzol andere Functionen, als die in den 3 Methinradicalen enthaltenen 3 Wasserstoffatome.

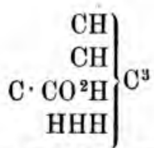
Kolbe weist dann darauf hin, dass diese Annahme (je drei Atome haben einen andern Werth) die Existenz mancher Verbindungen voraussehen lasse. Neben dem Toluol, welches eins der 3 typischen HAtome durch Methyl substituirt enthält, wird noch ein Isotoluol existiren, worin eines der Methinwasserstoffe durch Methyl vertreten ist, in gleicher Weise ist die Existenz eines Isophenols, einer Isobenzoësäure vorauszusehen. Die folgenden Formeln drücken diese Verbindungen aus:



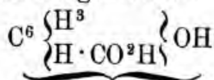
1) J. pr. Ch. (2) **14**, 347.

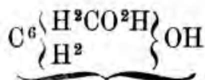

Isotoluol.


Isophenol.


Isobenzoësäure.

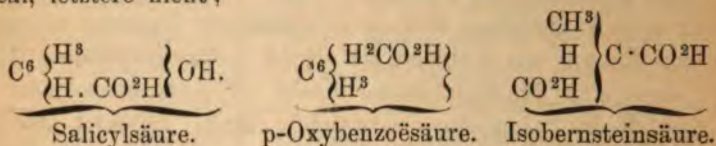
Weiter wird dann auf die Erfahrungen hingewiesen, dass Phenol-Natrium und Kohlensäure sich zu salicylsaurem Natrium vereinigen, dass Phenolkalium mit Kohlensäure erhitzt p-Oxybenzoësäure liefert; ferner, dass sich die Salicylsäure leicht in p-Oxybenzoësäure und diese partiell in Salicylsäure verwandeln lässt, während die dritte isomere Säure, die m-Oxybenzoësäure durch ähnliche Processe in keiner Weise zu erzeugen ist. Nach Kolbe sind dieses alles Thatsachen, welche durch die Hypothese von der Verkettung der Atome im Benzolring nicht erklärt werden können, da nicht einzusehen ist, warum die CO^2 sich nur an den Ortho- und Paraplatz und nicht an den Metaplatz begibt, obgleich gerade die Metasäure die weitaus beständigere ist. Mit der obigen Formel, welche die Ungleichwerthigder Wasserstoffatome voraussetzt, glaubt Kolbe diese Verhältnisse leicht erklären zu können. Der Einfachheit wegen schreibt er das Benzol in der folgenden Weise: $C^6\left\{\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}$. Die drei oberen Wasserstoffatome repräsentiren die, welche in den 3 Atomen Methin enthalten sind, die übrigen drei sind die typischen Wasserstoffatome. Das Phenol ist nun durch Substitution eines typischen Wasserstoffatoms entstanden, es ist die Hydroxylverbindung des fortan als selbstständige Atomgruppe fungirenden Radicals Phenyl und nur formell nicht in Wirklichkeit hydroxylirtes Benzol; seine Formel ist: $C^6\left\{\begin{matrix}H^3\\H^2\end{matrix}\right\}OH$. Je nachdem nun eins der typischen oder der Methinwasserstoffe im Phenol durch Carboxyl ersetzt wird, resultirt die Salicylsäure oder p-Oxybenzoësäure; beide werden durch die folgenden Formeln ausgedrückt:


Salicylsäure.


p-Oxybenzoësäure.

Ganz verschieden von diesen beiden Säuren, welche carboxylirte Phenole sind, ist die Oxybenzoësäure (Meta), sie ist hydroxylirte Phenylcarbonsäure und muss durch die folgende Formel ausgedrückt werden: $C^6\left\{\begin{matrix}H^3\\H\cdot OH\end{matrix}\right\}CO^2H$; doch kann noch eine 4te isomere Verbindung, eine zweite Oxybenzoësäure existiren, welche das OH an Stelle eines Methinwasserstoffes enthält.

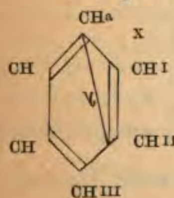
Kolbe macht dann schliesslich noch auf die Analogie im chemischen Verhalten der Salicylsäure und p-Oxybenzoësäure mit der Isobernsteinsäure, gegenüber der Oxybenzoësäure, resp. Bernsteinsäure aufmerksam. Die drei ersten zerfallen beim Erhitzen ebenso leicht in CO^2 und Phenol bez. Propionsäure, wie die beiden letzteren dieser Zersetzung Widerstand leisten. Erstere enthalten das Carboxyl im Radical, letztere nicht;



Gleichwerthigkeit der H-atome.

H. Hübner[1]) setzt den Standpunkt, welchen er in Bezug auf die bisherigen Versuche über die Gleichwerthigkeit zweier Wasserstoffpaare einnimmt, näher auseinander. Er erkennt den von Ladenburg geführten Beweis, welcher sich auf die bekannten von Carstanjen ermittelten Thatsachen stützt (vergl. die Anmerkung S. 351) nicht an und legt auch, wie es scheint, der von Wroblesky[2]) gemachten Beobachtung vorläufig keinen Werth bei. Hübner hebt hervor, dass wir nicht wissen, auf welchen Grund die Isomerie in der Benzolreihe zurückzuführen sei; man müsse daher bei scharfen Betrachtungen darauf Rücksicht nehmen, dass sie z. B. durch die Arten der Lagerung der Atome, oder durch die Arten der Bindung der Atome, oder durch die Arten der Bewegung der Atome u. s. w. bedingt sein könne. Es sei ferner zu beachten, dass z. B. Verschiedenheiten in der Lage der Atome keine Unterschiede in den Verbindungen erkennen lassen werden, wenn die Bindung der Atome für die Erscheinung der Isomerie massgebend sei. Hübner erwähnt dann weiter, dass wir möglicherweise nur bestimmte Arten der Lagerung oder Bindung bemerken können, während sich geringfügige Unterschiede in denselben unserer Beobachtung entziehen können, wie dieses bei der gewöhnlichen Benzolformel, wo 1 : 2 = 1 : 6 ist, vorausgesetzt wird.

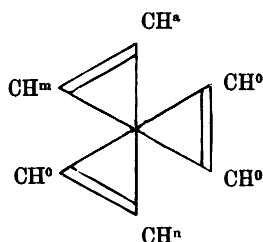
Die gewöhnliche Benzolformel gestattet nach Hübner die Annahme, dass der Grund der Isomerie der Verbindung $\underbrace{CH^a CH^I}$ und $\underbrace{CH^a CH^{II}}$ in der verschiedenen Entfernung (x und y) des CH^I und CH^{II} vom CH^a liegt; es kann aber auch die Isomerie durch die Trennung des bei CH^a befindlichen Bestandtheils von dem 2ten (bei CH^I, CH^{II} oder CH^{III} befindlich) durch 2, 1 oder kein Wasserstoffatom hervorgerufen werden.



1) Berl. Ber. 9, 161.

2) Derselbe Ber. 1875, 367.

Anders gestaltet sich die Sache, wenn nicht die Lage, sondern die Bindung für die Isomerie massgebend sein soll, welche Auffassung Hübner durch die schon früher erwähnte Benzolformel zur Anschauung zu bringen sucht.



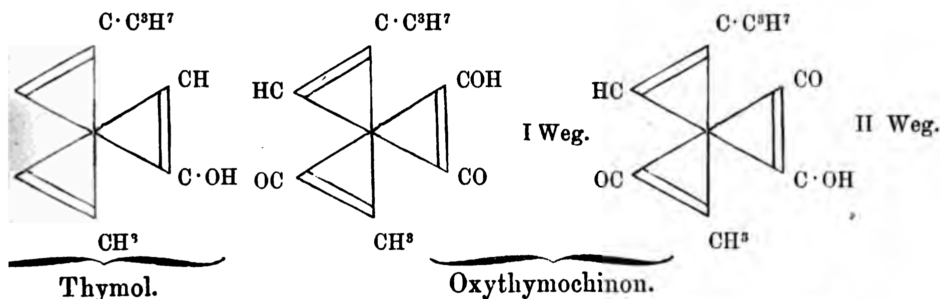
Hier soll der Unterschied der Biderivate auf der verschiedenen Bindung der vertretenen Wasserstoffatome beruhen; dies kann geschehen

1) durch einfache Bindung (CH^a und CH^n),

2) durch doppelte Bindung (CH^a und CH^m),

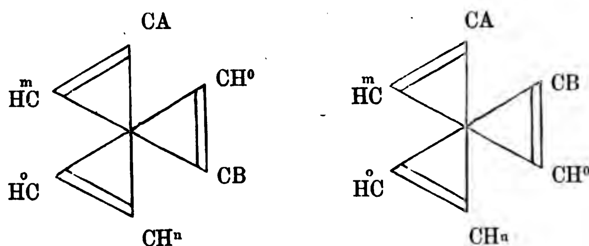
3) durch keine unmittelbare Bindung (CH^a mit den drei CH^o).

Diese beiden Formeln genügen nach Hübner zur bildlichen Darstellung aller bekannten Eigenschaften des Benzols, die 2te Formel so lange nicht nachgewiesen ist, dass es 2 Paar gleiche Wasserstoffatome gibt. Mit der letzteren Formel erklärt Hübner dann noch die Carstanjen'sche Beobachtung, ohne die Annahme von gleichen Wasserstoffatomen zu machen.



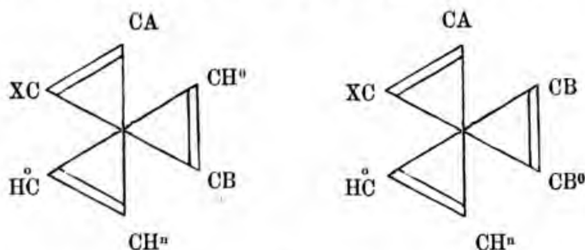
Thymol. Oxythymochinon.

A. Ladenburg[1]) wendet sich nochmals gegen obige Auffassung des Benzols, er weist darauf hin, dass dieselbe zu Widersprüchen führen muss. Nach Hübner müssen die durch folgende Formeln ausgedrückten Derivate identisch sein:



1) Berl. Ber. 9, 368.

woraus weiter die im Widerspruch mit den Annahmen stehende Identität der folgenden Derivate sich ergeben würde:



Hübner [1]) bemerkt hierzu nur, dass die gebrauchte Formel seine Anschauungsweise nicht, wie er irrthümlich glaubte, klar wiederzugeben vermöge und will auf diese Sache zurückkommen.

C. Liebermann [2]) macht darauf aufmerksam, dass der von A. Ladenburg [3]) gegebene Beweis von der Gleichartigkeit zweier Wasserstoffatome im Benzol insofern unsicher sei, als die Bildung des Oxythymochinons aus Dinitrothymochinon in andrer Weise erfolgen könne, als Ladenburg annehme. Liebermann erinnert an die von ihm beobachtete analoge Bildung von Oxynaphtachinon aus Dinitro-α-naphtol (durch das entsprechende Diamidoderivat); hier erfolgt die Chinonbildung mit Hülfe von OH und NO^2, wie sich dieses aus der α-Stellung dieser beiden Gruppen, sowie der O-Atome in Oxynaphtochinon ergibt und die zweite NO^2-Gruppe liefert schliesslich die OHGruppe. Finden ähnliche Verhältnisse bei der Bildung des Oxythymochinons statt, so liegt auf der Hand, dass jene Reactionen für die Gleichwerthigkeit zweier Wasserstoffatome gegenüber den 4 andern nicht geltend gemacht werden können.

Anzahl der möglichen Biderivate. In dem Bericht für 1875 sind Versuche von E. Wroblesky angeführt worden, aus denen geschlossen werden kann, dass im Benzol bei Zugrundelegung der Kekulé'schen Formel zwei Wasserstoffatome in der Metastellung (3 und 5) vorhanden sind, welche bei der Substitution identische Produckte liefern. Jetzt sucht derselbe Forscher [4]) zu beweisen, dass

---

1) Berl. Ber. **9**, 465.

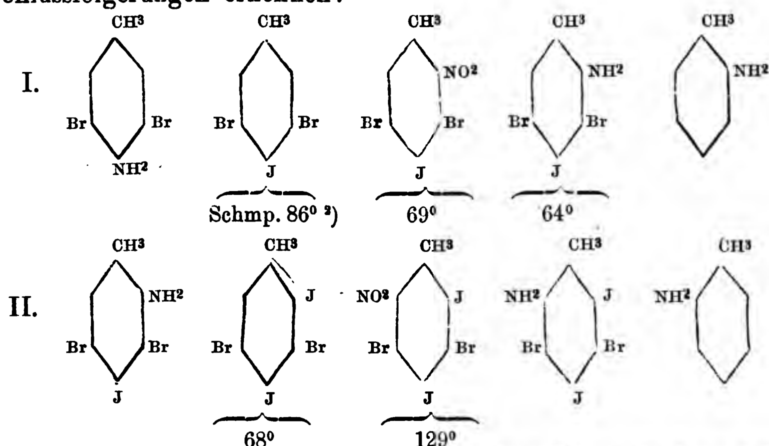
2) Berl. Ber. **9**, 1778.

3) Ladenburg findet bekanntlich diesen Beweis in der zuerst von Carstanjen gefundenen, später von ihm selbst bestätigten Thatsache, dass aus Thymol auf zwei verschiedenen Wegen dasselbe Oxythymochinon erhalten werden kann; einmal durch Oxydation des Thymols zu Thymochinon, Bromiren und Ersetzen des Br durch OH, das andere Mal aus Dinitrothymol, durch Ueberführen in das Amidoderivat und Oxydation des letzteren. (Vergl. diesen Ber. 1874, 458 und 1875, 366, sowie Ladenburg, Theorie der aromat. Verbindungen. Braunschweig 1876.)

4) Berl. Ber. **9**, 1055.

auch in der Orthostellung zwei sich entsprechende Wasserstoffatome (2 und 6) vorhanden sind [1]).

W r o b l e s k y benutzt hiezu das Dibrom-p-Toluidin, welches der Stellung $\begin{matrix} CH^3 & Br & NH^2 & Br \\ 1. & 3. & 4. & 5. \end{matrix}$ entspricht; das darin enthaltene NH^2 wurde durch Jod ersetzt ($C^7H^5Br^2J$), die Jodverbindung nitrirt ($C^7H^4Br^2JNO^2$), dann amidirt ($C^7H^4Br^2JNH^2$) und die Halogenatome durch H substituirt. (Einwirkung von Natriumamalgam.) Es resultirt o-T o l u i d i n. Ferner wurde die erwähnte Verbindung $C^7H^4Br^2JNH^2$ in $C^7H^4Br^2J^2$ verwandelt, nitrirt, amidirt und durch Einwirkung von Natriumamalgam das Halogen entfernt; auch hier wurde o-Toluidin erhalten. Die folgende Zusammenstellung lässt die Uebergänge und Schlussfolgerungen erkennen:



Ueber die Existenz von mehr als drei Mononitrobenzoësäuren macht F. F i t t i c a [3]) eine weitere Mittheilung, welche jedoch keineswegs die wünschenswerthe Klarheit in die angeregte Frage bringt. Früher (d. Bericht 1875. 368) hat Fittica fünf verschiedene Nitrobenzoësäuren angenommen: die eine derselben, welche bei 178° schmilzt und ein Reductionsproduct von der Formel: $C^{12}H^{11}N^2O$ liefert, scheint ihm jetzt keine Nitrobenzoësäure zu sein, sondern der Diphenylreihe anzugehören, so dass es sich augenblicklich nur noch um die 4te Säure von 127° Schmelzpunkt, welche eine bei 154 bis 156° schmelzende Amidosäure liefert, handelt. Diese vierte früher beschriebene Säure erhält Fittica bei seinen neuern Versuchen nicht wieder: lässt er bei der Nitration (Eintragen von 1 Thl. gepulverter Benzoësäure in ein Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure von 1,4 spec.

1) Vergl. auch die bezüglichen Arbeiten Ladenburg's in den früheren Berichten.

2) Ann. Ch. Ph. **168,** 190.

3) Berl. Ber. **9,** 788.

Gew. und 2 Thln. conc. Schwefelsäure) die Temperatur über 60° steigen oder bleibt die Nitrosäure mit überschüssigem Barytwasser längere Zeit heiss in Berührung, so entsteht die gewöhnliche m-Nitrobenzoësäure; dasselbe ist der Fall, wenn die Concentration der Salpetersäure eine grössere ist. Wurden aber alle Bedingungen richtig erfüllt, eine Säure von 1,4 spec. Gew. angewandt, die Temperatur unter 60° gehalten und die durch Destillation mit Wasserdampf von Benzoësäure befreite Nitrosäure durch $BaCO^3$ in das Bariumsalz verwandelt, so resultirt nach dem Auswaschen dieses letzteren (um o-Nitrosäure zu entfernen) und Zerlegen mit HCl eine Nitrobenzoë-säure, welche bei 135 bis 136° schmilzt; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure oder mit Schwefelammonium liefert dieselbe aber die schon oben erwähnte Amidobenzoësäure (154 bis 156°) [1]), welche früher aus der Nitrobenzoësäure von 127° Schmelzpunkt erhalten worden war. Diese Amidosäure soll nach Fittica hauptsächlich durch ihr Bleisalz sowie durch die Verbindung mit Schwefelsäure charakterisirt sein. Das Bleisalz bildet ein schweres gelbes in 400 Thln. heissen Wasser lösliches Pulver, während die entsprechende Verbindung der m-Amidobenzoësäure eine in kleinen farblosen Nadeln anschiessende, in heissem Wasser leicht lösliche Substanz ist. Die schwefelsaure Verbindung der neuen Säure bildet dicke gelbliche Prismen, welche $1H^2O$ enthalten und bei 225° schmelzen, die der m-Amidobenzoë-säure dagegen weisse, seidenglänzende Nadeln mit $1H^2O$ und 235° Schmelzpunkt.

Ueber die Beziehungen der hier erwähnten Nitrosäure zu der früher beschriebenen von 127° Schmelzpunkt spricht sich Fittica nicht bestimmt aus, doch hält er die letztere für eine reine Substanz, da »seine Beobachtungen im Einklang mit denjenigen anderer Forscher sich befinden« [2]).

Gesetzmässigkeiten bei der Substitution. E. Nölting hat die im Bericht für 1875 erwähnten Arbeiten jetzt ausführlich und im Zusammenhang publicirt [3]). Er stellt in Bezug auf die Gesetzmässigkeiten, welche bei der Substitution von Wasserstoffatomen im Benzol stattfinden, die folgenden Sätze auf; welche durch zahlreiche Beispiele gestützt werden [4]).

1) Der Schmelzpunkt dieser Säure wurde zuweilen auch bei 156 bis 158° oder zwischen 156 bis 160° gefunden.

2) Er erwähnt die Beobachtung Mill's, dass die bei 127° schmelzende Säure durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt hinaus in eine bei 133 bis 136° schmelzende Säure verwandelt werde (Journ. of the Chem. Soc. 1865 u. 1866) und citirt noch Mulder, Ann. Chem. **34**, 297; Beilstein stein u. Wilbrand, Ann. Ch. **128**, 257; Fischer, Ann. Ch. **127**, 140 und Zinin, J. pr. Ch. **36**, 103.

3) Monit. scient. [3] **6**, 801.

4) Berl. Ber. **9**, 1797. Vergl. auch Körner, ders. Bericht 1874, 462.

1) Wenn sich am Platz 1 eine neutrale, basische oder schwach saure Gruppe (resp. ein Element) befindet, wie z. B. CH^3, Cl, Br, J, NH^2, OH, so entstehen durch Einwirkung von Cl, Br, J, HNO^3 und H^2SO^4 als Hauptproducte Paraderivate (1. 4) neben wechselnden, aber immer geringeren Mengen von Orthoderivaten (1. 2). (Unter gewissen, noch nicht genauer untersuchten Bedingungen entsteht auch beim Vorhandensein von CH^3 mit NO^3H und beim Vorhandensein von OH mit Brom ein Metaderivat (1. 3.) (Körner.).

2) Ist im Gegentheil Platz 1 durch eine saure Gruppe NO^2, COOH, SO^3H eingenommen, so entstehen durch Einwirkung derselben Reagentien, hauptsächlich Metaderivate neben kleinen Mengen von Ortho- und Paraderivaten.

Die Gruppen $COOC^2H^5$, COH, CO_CH^3, $SO^2_C^6H^5$ verhalten sich, soweit sie studirt worden sind, wie die sauren Gruppen COOH und SO^3H; CH^2_COOH, $CH^3_CH^2_COOH$, $CH{=}CH_COOH$ dagegen wie das neutrale CH^3; CN scheint in der Mitte zwischen diesen Kategorien zu stehen.

Die Verhältnisse werden durch die folgende Tabelle ausgedrückt:

An Platz 1 befindliche Atome resp. Atomgruppe	Man erhält durch Eintritt von				
	Cl	Br	J	NO^2	SO^3H
CH^3	1. 4 1. 2	1. 4 1. 2		1. 4 1. 2; 1. 3?	1. 4 1. 2
Cl	1. 4 1. 2	1. 4 1. 2	1. 4	1. 4 1. 2	1. 4
Br	Br wird elimirt	1. 4 1. 2		1. 4 1. 2	1. 4
J	J wird elimirt	Jod wird elimirt		1. 4 1. 2	1. 4?
NH^2	1. 4	1. 4	1. 4	1. 4 1. 2	1. 4
OH	1. 4 1. 2	1. 4 1. 2; 1. 3?	1. 4 1. 2; 1. 3?	1. 4 1. 2	1. 4 1. 2
NO^2	1. 3		NO^2 wird elimirt	1. 3 1. 2; 1. 4	1. 3 1. 2; 1. 4
COOH 1)	1. 3	1. 3	1. 3	1. 3 1. 2; 1. 4	1. 3 1. 4
SO^3H 1)		1. 3		1. 3 1. 2; 1. 4	1. 3 1. 4
CH^2—COOH	1. 4	1. 4		1. 4 1. 2	
CH^2—CH^2—COOH				1. 4 1. 2	
CH=CH—COOH				1. 4 1. 2	
CO—CH^3				1. 4 1. 2	
CO—H				1. 3	
CN		1. 4		1. 3	
SO^2—C^6H^5				1. 3	
C^6H^5		1. 4		1. 4 1. 2	

1) Hier findet sich in der Tabelle bei der NO^2reihe angegeben: 1.4 1.2 1.4 (Druckfehler).

Für die weitere Substitution ergeben sich nach Nölting die folgenden Regeln:

Liegt ein Biderivat C^6H^4AB vor, so bethätigen beim Eintritt eines dritten Atomes oder einer dritten Atomgruppe C sowohl A wie B ihren orientirenden Einfluss, und diejenige, deren Einfluss dominirt, wird C seinen Platz anweisen. Ebenso wird es für ein 4tes Atom oder eine 4te Atomgruppe sein etc. Aus den bis jetzt beobachteten Thatsachen ergibt sich das folgende:

1) Wenn A die Gruppe OH ist, so übt diese Gruppe den orientirenden Einfluss auf alle eintretenden Atome oder Gruppen (Cl, Br, J, SO^3H, NO^2) aus, gleichgiltig, woraus B besteht, welches Cl, Br, J, NH^2, NO^2, COOH, SO^3H sein kann.

2) Wenn $A = NH^2$ ist, so übt es meist den dominirenden Einfluss aus, wenn B eine andere Gruppe als OH ist.

3) Ist A nicht gleich OH oder NH^2, so sind verschiedene Fälle zu unterscheiden: a) befinden sich A und B in der 1. 4 oder 1. 2 Stellung, so üben beide gleichzeitig einen orientirenden Einfluss aus, b) befinden sich aber A und B in der 1. 3 Stellung, so findet die Substitution so statt, als ob 3 gar nicht besetzt wäre. Ist in diesem Falle eine der beiden Gruppen neutral, die andere sauer, so muss die neutrale Gruppe in 1 angenommen werden.

Demnach geht, wenn A und B sich in der 1. 4 Stellung befinden, die neue Gruppe nach 2, eine weitere nach 6 und bei fortgesetzter Substitution werden auch 3 und 5 ersetzt; sind A und B aber in der 1. 2 Stellung vorhanden, so wird man durch den Eintritt einer neuen Gruppe im allgemeinen 2 Derivate 1. 2. 4 und 1. 2. 6 erhalten, letztere in geringerer Quantität, bei weiterer Substitution wird im ersteren Falle 6, im zweiten 4, occupirt werden. Nehmen endlich A und B die 1. 3 Stellung ein, so verhält sich die Verbindung wie ein Monoderivat.

Gelegentlich der Mittheilung seiner Versuche über Xylolderivate (siehe S. 364) weist E. Wroblevsky [1]) auf das Verhalten einiger Biderivate des Benzols in Bezug auf ihren Uebergang in Triderivate hin. Die Biderivate mit gleichen substituirenden Elementen oder Gruppen geben meistens nur ein einziges Triderivat, welches dem Typus 1. 3. 4 (dem Pseudocumol entsprechend) zugehört, während bei Ungleichheit der Gruppen oder Elemente sehr häufig Bildung isomerer Verbindungen stattfindet. Die drei Bibrombenzole geben z. B. ein Tribrombenzol vom Typus 1. 3. 4; ebenso verhalten sich p- und m-Xylol beim Bromiren, die entstehenden Bromverbindungen $\underset{1.}{CH^3}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{4}{CH^3}$ und $\underset{1.}{CH^3}\ \underset{3.}{CH^3}\ \underset{4}{Br}$ entsprechen dem Pseudocumol.

1) Berl. Ber. **9**, 495.

Das Isoxylol liefert aus demselben Grunde nur ein einziges Br oder Nitroproduct (1. 3. 4 identisch mit 1. 3. 6) auch die 3 Bromtoluole verhalten sich beim Bromiren ähnlich, die entstehenden Bibromtoluole: $\underset{1.}{CH^3}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{4}{Br}$, $\underset{1.}{CH^3}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{6}{Br}$, $\underset{1.}{CH^3}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{5}{Br}$ gehören ebenfalls dem Typus des Pseudocumols an. Beim Nitriren liefert dagegen das p-Bromtoluol 2 isomere Verbindungen: 1. 3. 4 und 1. 2. 4; ebenso verhält sich nach Wroblevsky das m-Bromtoluol.

Umlagerung beim Erhitzen etc. H. Kupferberg [1]) ist es gelungen, p-Oxybenzoësäure durch Erhitzen ihres neutralen Natriumsalzes im CO^2strom theilweise in Salicylsäure umzuwandeln. Bei 280—295° erhielt er aus 39,5 Gr. neutralem p-oxybenyoësaurem Natrium 13 Gr. Phenol und 12,5 Gr. Säure, welche 56% Salicylsäure enthielt. (Vergl. auch H. Ost dies. Ber. 1875. 372.)

Aus o-Chlorphenol hat E. Nölting [2]) durch Schmelzen mit KOH übereinstimmend mit den Angaben von Faust [3]) Brenzcatechin erhalten, aber stets verunreinigt mit Resorcin. Bei andauerndem Schmelzen vermehrte sich die Menge des letzteren, doch gelingt es nicht, das Chlorphenol glatt in Resorcin überzuführen; einmal entstandenes Brenzcatechin wird nicht verändert.

Nomenclatur. A. Laubenheimer [4]) schlägt vor, bei mehrfach substituirten Benzolabkömmlingen die zweite Orthostelle: 6 durch Allortho (aus ἄλλος und ὀρθός). Die zweite Metastelle: 5 durch Allometa zu bezeichnen.

Charakteristik von Orthoverbindungen. Nach den Beobachtungen von W. Weith [5]) haben diejenigen aromatischen Verbindungen, welche OH und COOH oder auch OHgruppen in der Orthostellung enthalten, die Eigenschaft, die Fällung von Kupfervitriol durch Natronlauge zu verhindern, während die correspondirenden Meta- und Paraverbindungen ohne Einfluss sind. Weith glaubt, dass dieses Verhalten zur Entscheidung der Frage benutzt werden könne, ob in aromatischen Verbindungen sich OH- und COOHgruppen in der Orthostellung befänden.

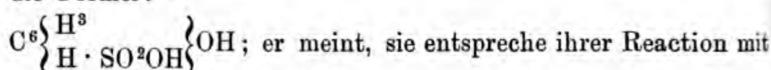
Biderivate.

Phenolsulfosäuren. Die bis jetzt unbekannte Metasäure ist von L. Barth und C. Senhofer [6]) durch vorsichtiges Schmelzen

1) J. pr. Ch. (2) **13,** 103.
2) Berl. Ber. **9,** 1794.
3) Dies. Bericht 1873, 407.
4) Berl. Ber. **9,** 1826.
5) Berl. Ber. **9,** 342.
6) Berl. Ber. **9,** 969.

der m-Benzoldisulfosäure [1]) dargestellt worden; sie entsteht auch, wenn die p-Benzoldisulfosäure mit Kalihydrat behandelt wird, der Uebergang der letzteren in eine Metaverbindung findet also schon beim Austausch der einen Sulfogruppe statt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert die m-Phenolsulfosäure nur Resorcin (70 bis 80 % der berechneten Ausbeute).

Gelegentlich der Mittheilung seiner Ansichten über das Benzol (siehe oben) macht H. Kolbe [2]) auf das leichte Zerfallen der p-Phenolsulfosäure beim Kochen ihrer wässrigen Lösung aufmerksam. Ist der Siedepunkt der letzteren auf 120° gestiegen, so tritt Spaltung in Schwefelsäure und Phenol ein, welch letzteres mit Wasserdämpfen überdestillirt, kocht man bis die Siedetemperatur auf 170 bis 180° gestiegen ist, mischt den Rückstand mit Wasser und kocht von Neuem, so ist nach öfterer Wiederholung dieser Procedur völlige Zersetzung zu erreichen. Kolbe gibt desshalb der p-Phenolsulfonsäure die Formel:



$C^6\left\{\begin{matrix}H^3\\ H\cdot SO^2OH\end{matrix}\right\}OH$; er meint, sie entspreche ihrer Reaction mit Eisenchlorid wegen mehr der Salicylsäure, wie der p-Oxybenzoësäure. Die m-Phenolsulfonsäure könnte dagegen der m-Oxybenzoësäure entsprechen, $C^6\left\{\begin{matrix}H^3\\ H\cdot OH\end{matrix}\right\}SO^2OH$; sie würde dann so beständig sein, wie diese und beim Kochen mit Wasser kein Phenol ausgeben. (Vergl. auch oben Benzolformel.)

Brombenzol- und Amidobenzolsulfosauren. Die höher substituirten Derivate dieser Säuren sind von H. Limpricht und dessen Schülern auf verschiedenen Wegen dargestellt und eingehend studirt worden, doch ist nicht für alle der bis jetzt erhaltenen Derivate die Stellung mit Sicherheit nachgewiesen worden. Einige Derivate, welche identisch zu sein scheinen, sind vorläufig noch für verschieden angesehen worden.

Brombenzolsulfosäuren. Die m-Brombenzolsulfosäure, welche von Berndsen [3]) aus der m-Amidobenzolsulfosäure, von Nölting [4]) aus benzolsulfosaurem Silber durch Einwirkung von Brom dargestellt worden ist, wurde von A. Thomas [5]) in verschiedene Derivate übergeführt. Mit Salpetersäure gibt die Säure eine Nitrosäure von der Stellung: $\begin{matrix}SO^3H & Br & NO^2\\ 1. & 3. & 6\end{matrix}$, welche auch in die entsprechende Amidosäure übergeführt wurde. Letztere mit HJ er-

1) Ders. Ber. 1875, 258 u. 376.
2) J. pr. Ch. (2) **14**, 355.
3) Ders. Bericht 1875. 258.
4) Ders. Bericht 1875, 256.
5) Ann. Ch. **186**, 123. Berl. Ber. 9, 1866.

hitzt, gab o-Amidobenzolsulfosäure, wodurch die benachbarte Stellung der SO^3H und NH^2 nachgewiesen ist. Dass das Br an 6 steht, wurde dann durch Ueberführung in die Dibromsäure (Ersetzung von NH^2 durch Br) ermittelt; es resultirte die Sulfosäure des p-Dibrombenzols.

Ferner wurde aus der Nitrobromsäure durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak die entsprechende Nitroamidosäure dargestellt = $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{NH^2}\ \underset{6}{NO^2}$.

Die o-Brombenzolsulfosäure ist von A. Bahlmann[1]) untersucht worden. Mit Brom gibt das Silbersalz der Säure 2 Dibromsäuren, von denen die eine der Stellung: $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{5}{Br}$ entspricht (Schmp. des Chlorürs 71°, des Amids 192°), mit überschüssigem Brom entstehen gleichzeitig zwei (?) Tribromsäuren, die noch näher untersucht werden müssen.

Die Einwirkung von Brom auf m-brombenzolsulfosaures Silber hat H. Limpricht[2]) studirt. Es entsteht die Dibrombenzolsulfosäure. $\underset{1.}{SO^3}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{6}{Br}$ (beide Br in der Parastellung). Gleichzeitig bildet sich auch die Säure $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{4}{Br}$ (Br^2 in der Orthostellung). Letztere entsteht auch bei der Einwirkung von Brom auf p-brombenzolsulfos. Silber; mit NO^3H gibt sie eine Nitrosäure. Beim Behandeln des Silbersalzes mit Brom eine Tribromsäure. Von beiden sind die Stellungen noch nicht erforscht[3]).

Aus dem symmetrischen Tribrombenzol ist von O. Reinke[4]) die zugehörige Sulfosäure dargestellt worden, deren Structur natürlich durch $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{4.}{Br}\ \underset{6}{Br}$ ausgedrückt werden muss. Durch Behandeln mit NO^3H geht die Säure in eine Nitrosäure über, deren Stellung durch $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{3.}{NO^2}\ \underset{4.}{Br}\ \underset{6}{Br}$ gegeben ist: diese lässt sich amidiren und gibt $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{3.}{NH^2}\ \underset{4.}{Br}\ \underset{6}{Br}$, in welcher das NH^2 durch Brom ersetzt werden kann; die entsprechende Tetrabromsulfosäure muss natürlich $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{4.}{Br}\ \underset{6}{Br}$ sein. Möglicherweise ist diese Säure identisch mit der von Beckurts erhaltenen, dann würde aber dessen Amidotribromsulfosäure nicht $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{3.}{NH^2}\ \underset{5.}{Br}\ \underset{6}{Br}$

1) Ann. Ch. **181,** 203. Berl. Ber. **9,** 1862.
2) Berl. Ber. **9,** 1859.
3) Gosslich, Berl. Ber. **9,** 1860.
4) Ann. Ch. **186,** 271. Berl. Ber. **9,** 549.

sein, sondern mit der oben erwähnten Amidosäure identisch sein (vergl. Beckurts S. 359). Bei andauernder Einwirkung von Zinn- und Salzsäure geht die Nitrotribrombenzolsulfosäure in eine Amidodibromsulfosäure über. Diese letztere, sowie die daraus dargestellte Tribrombenzolsulfosäure ist möglicherweise identisch mit der von Beckurts (siehe S. 359) erhaltenen.

Die von Beckurts (S. 359) aus der Tribrom-m-amidobenzolsulfosäure durch Elimination der NH^2gruppe dargestellte Tribromsäure deren Stellung aber zu $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & Br \\ 1. & 2. & 5. & 6 \end{matrix}$ angenommen worden ist, ist eingehender von P. Knuth [1]) untersucht worden; sie ist vielleicht identisch mit der von Reinke aus dem symmetrischen Tribrombenzol dargestellten und würde dann = $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & Br \\ 1. & 2. & 4. & 6 \end{matrix}$ sein. Ist dieses thatsächlich der Fall, so sind die von Beckurts gegebenen Stellungen nicht richtig, da derselbe für diese Säure, die oben angegebene Stellung annimmt.

Durch Nitriren geht die Tribromsäure in eine Nitrosäure über, die amidirt und dann in eine Tetrabromsäure übergeführt wurde. Letztere wird für identisch mit der von Beckurts erhaltenen: $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 5. & 6 \end{matrix}$ angesehen und daraus dann die Stellungen: $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & Br \\ 1. & 2. & 5. & 6 \end{matrix}$, $\begin{matrix} SO^3H & Br & NO^2 & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 5. & 6 \end{matrix}$ und $\begin{matrix} SO^3H & Br & NH^2 & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 5. & 6 \end{matrix}$ abgeleitet. Selbstverständlich hat diese Beweisführung keine Bedeutung, sobald die Tribromsäure identisch mit der symmetrischen ist.

Dass bei der Nitration die NO^2gruppe den Metaplatz einnimmt, folgt auch daraus, dass die Nitrosäure bei der Reduction in der Wärme eine Amidodibromsäure liefert, welche mit HJ und amorphem Phosphor m-Amidobenzoësäure gibt. Diese Amidodibrombenzolsulfosäure ist von Knuth noch in eine Tribrombenzolsulfosäure übergeführt worden, für welche, auf Grund der Aehnlichkeit einiger Derivate mit den aus der Lenz'schen Säure dargestellten die Structur $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 5 \end{matrix}$ wahrscheinlich erscheint. Die entsprechende Amidosäure könnte dann $\begin{matrix} SO^3H & Br & NH^2 & Br \\ 1. & 2. & 3. & 5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} SO^3H & NH^2 & Br & Br \\ 1. & 3. & 5. & 6 \end{matrix}$ sein.

Amidobenzolsulfosäuren. W. Lenz [2]) hat die aus der p-Amidobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure) darstellbaren gebromten Benzolsulfosäuren untersucht und die Stellungen derselben ermittelt.

---

1) Ann. Ch. **186**, 290. 2) Ann. Ch. **181**, 23.

Als Ausgangspunkt wurde die durch Einwirkung von Brom aus der p-Amidobenzolsulfosäure entstehende Dibromsäure benutzt. Die Stellung dieser Säure ist $\begin{matrix} SO^3H & Br & NH^2 & Br \\ 1. & 3. & 4. & 5 \end{matrix}$, da sie durch Einwirkung von mehr Brom unter Elimation von SO^3H in das bekannte Tribromanilin $\begin{matrix} Br & Br & NH^2 & Br \\ 1. & 3. & 4. & 5 \end{matrix}$ übergeht.

Mit Hülfe der Diazoverbindung wurden aus diesen Säuren dargestellt:

1) Dibrombenzolsulfosäure $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br \\ 1. & 3. & 5 \end{matrix}$.

2) Tribrombenzolsulfosäure $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & Br \\ 1. & 3. & 4. & 5 \end{matrix}$.

Die Dibrombenzolsulfosäure wurde nitrirt und so eine Säure von der folgenden Stellung: $\begin{matrix} SO^3H & NO^2 & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 5 \end{matrix}$ erhalten; diese Stellung ergibt sich daraus, dass beim Amidiren nicht die oben erwähnte Dibrom-p-amidobenzolsulfosäure entsteht und die Bildung einer dritten Säure ausgeschlossen ist.

Die erwähnte Nitrosäure wurde amidirt $= \begin{matrix} SO^3H & NH^2 & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 5 \end{matrix}$ und das NH^2 durch Br ersetzt, wodurch eine neue Tribrombenzolsulfosäure $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 5 \end{matrix}$ erhalten wurde.

Die oben erwähnte Tribrombenzolsulfosäure: $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & Br \\ 1. & 3. & 4. & 5 \end{matrix}$ lässt sich nitriren und gibt eine Nitrosäure, deren Stellung nur: $\begin{matrix} SO^3H & NO^2 & Br & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 4. & 5 \end{matrix}$ (identisch mit $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & Br & NO^2 \\ 1. & 3. & 4. & 5. & 6 \end{matrix}$) sein kann. Aus der Letzteren wurde dann weiter die entsprechende Amidosäure $\begin{matrix} SO^3 & NH^2 & Br & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 4. & 5 \end{matrix}$ und die Tetrabrombenzolsulfosäure: $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 4. & 5 \end{matrix}$ dargestellt.

Auch die m-Amidobenzolsulfosäure ist in ähnlicher Richtung von H. Beckurts [1]) untersucht worden. Diese Säure gibt mit Brom eine Di- und Tribromsäure, bei überschüssigem Brom (mehr als 3 Mol.) aber kein Tribromanilin, sondern Bromanil [2]). Die Dibrom-m-amidobenzolsulfosäure ist, was Stellung anbelangt, noch nicht untersucht worden; die Tribrom-m-amidobenzolsulfosäure muss der

1) Ann. Ch. **181,** 209. Berl. Ber. **9,** 476.
2) Chlor verhielt sich ebenso und liefert zuletzt Chloranil.

Stellung: $\begin{matrix} SO^3H & Br & NH^2 & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 5. & 6 \end{matrix}$ entsprechen. Mit Hülfe der Diazoverbindung lässt sie sich überführen in Tribrombenzolsulfosäure: $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & Br \\ 1. & 2. & 5. & 6 \end{matrix}$ [1]) und Tetrabrombenzolsulfosäure: $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 5. & 6 \end{matrix}$; Letztere kann nitrirt werden und gibt dann die Nitrotetrabrombenzolsulfosäure $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & NO^2 & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 4. & 5. & 6 \end{matrix}$, aus welcher durch Amidiren die entsprechende Amidosäure: $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & NH^2 & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 4. & 5. & 6 \end{matrix}$ und weiter die Pentabromsulfosäure: $\begin{matrix} SO^3H & Br & Br & Br & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 4. & 5. & 6 \end{matrix}$ dargestellt wurde. Die angenommene Stellung der Tribrom-m-benzolsulfosäure, aus welcher die der übrigen Derivate ohne Weiteres folgt, ergibt sich aus Folgendem: Die m-Amidobenzolsulfosäure kann 4 Tribromderivate liefern:

I. $\begin{matrix} SO^3H & Br & NH^2 & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 4. & 5 \end{matrix}$. II. $\begin{matrix} SO^3H & NH^2 & Br & Br & Br \\ 1. & 3. & 4. & 5. & 6 \end{matrix}$

III. $\begin{matrix} SO^3H & Br & NH^2 & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 5. & 6 \end{matrix}$ IV. $\begin{matrix} SO^3H & Br & NH^2 & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 4. & 6 \end{matrix}$

I. und II. sind ausgeschlossen, weil sie zu einer Tetrabrombenzolsulfosäure (NH^2 durch Br ersetzt) führen, welche bereits von Lenz untersucht worden ist, aber verschieden von der hier erhaltenen ist, ebenso IV, weil die aus einer solchen Säure entstehende Tribromsäure (NH^2 durch H ersetzt) nicht identisch mit der Tribromsäure ist, welche wirklich entsteht. (Vergl. diese Säuren.)

Die Bromderivate, welche aus der o-Amidobenzolsulfosäure erhalten werden können, sowie deren Umwandlungsproducte sind von H. Limpricht [2]) untersucht worden. Die genannte Orthosäure gibt mit 1 oder 2 Mol. Brom neben Tribromanilin Mono- und Dibrom-o-amidobenzolsulfosäure. Die Monobromsäure muss der Stellung: $\begin{matrix} SO^3H & NH^2 & Br \\ 1. & 2. & 3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} SO^3H & NH^2 & Br \\ 1. & 2. & 5 \end{matrix}$ entsprechen, wie sich dieses aus der Stellung der Dibromsäure ergiebt. Letztere kann nur $\begin{matrix} SO^3H & NH^2 & Br & Br \\ 1. & 2. & 3. & 5 \end{matrix}$ sein, da sie mit Br unter Verdrängung der Sulfogruppe das bekannte Tribromanilin liefert. Aus der Diazoverbindung der Dibromsäure hat Limpricht dargestellt die Dibrombenzol-

---

1) Vergl. diesen Bericht, Knuth, S. 358 und Reinke S. 357.
2) Ann. Ch. **181**, 193.

sulfosäure $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{5}{Br}$ und aus letzterer die Nitrosäure: $\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{NO^2}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{5}{Br}$. Diese verschiedenen Säuren müssen identisch sein mit den von Lenz auf anderem Wege dargestellten, doch hebt Limpricht hervor, dass er in Bezug auf Krystallwassergehalt noch einige Abweichungen beobachtet hätte, die aufgeklärt werden mussten.

Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht der in den citirten Abhandlungen erwähnten Körper.

Triderivate.

Dibrombenzolsulfosäure	$\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{5}{Br}$	Chlorür 57,5°;	Amid 203°.
Dibrombenzolsulfosäure	$\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{6}{Br}$	Chlorür 70,5°;	Amid 193°.
Dibrombenzolsulfosäure	$\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{4}{Br}$		Amid 167°.
Nitrobrombenzolsulfosäure	$\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{6}{NO^2}$	Chlorür 83°	Amid 169—170°.
Amidobrombenzolsulfosäure	$\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{6}{NO^2}$		
Nitramidobenzolsulfosäure	$\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{NH^2}\ \underset{6.}{NO^2}$		

Tetraderivate.

Tribrombenzolsulfosäure	$\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{5.}{Br}\ \underset{6}{Br}$	Chlorür 64,5°	Amid bräunt sich bei 220°.
Tribrombenzolsulfosäure	$\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{4.}{Br}\ \underset{6}{Br}$	Chlorür 63°	Amid schwärzt sich bei 210—220°.
Tribrombenzolsulfosäure	$\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{4.}{Br}\ \underset{5}{Br}$	Chlorür 127°	Amid 210°.
Tribrombenzolsulfosäure	$\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{Br}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{5}{Br}$	Chlorür 86°	Amid bei 225° unter Schwärzung zusammensinternd.
Dibromamidobenzolsulfosäure	$\underset{1.}{SO^2H}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{4.}{NH^2}\ \underset{5.}{Br}$		
Nitrodibrombenzolsulfosäure	$\underset{1.}{SO^3H}\ \underset{2.}{NO^2}\ \underset{3.}{Br}\ \underset{5}{Br}$	Chlorür 118-121°	Amid über 300°.

Amidodibrombenzolsulfosäure	SO^3H NH^2 Br Br		
	1. 2. 3. 5.		

Pentaderivate.

Tetrabrombenzolsulfosäure	SO^3H Br Br Br Br	Chlorür	Amid
	1. 2. 3. 5. 6	93°	über 300°.
Tetrabrombenzolsulfosäure	SO^3H Br Br Br Br	Chlorür	Amid
	1. 2. 3. 5. 6	91,5°	über 250°.
Tetrabrombenzolsulfosäure	SO^3H Br Br Br Br	Chlorür	Amid
	1. 2. 3. 4. 5	120°	181°.
Tetrabrombenzolsulfosäure	SO^3H Br Br Br Br	Chlorür	Amid
	1. 2. 3. 4. 6	85—91°	schwärzt sich bei 250°.
Nitrotribrombenzolsulfosäure	SO^3H NO^2 Br Br Br	Chlorür	Amid
	1. 2. 3. 4. 5	116°	200°.
Nitrotribrombenzolsulfosäure	SO^3H Br NO^2 Br Br	Chlorür	Amid
	1. 2. 3. 5. 6	142°	bei 169-175° sich bräunend u. zusammensinternd.
Nitrotribrombenzolsulfosäure	SO^3H Br NO^2 Br Br	Chlorür	Amid
	1. 2. 3. 4. 6	bräunt sich bei 180°	bräunt sich bei 210°.
Amidotribrombenzolsulfosäure	SO^3H Br NH^2 Br Br		
	1. 2. 3. 4. 6.		
Amidotribrombenzolsulfosäure	SO^3H Br NH^2 Br Br		
	1. 2. 3. 5. 6.		
Amidotribrombenzolsulfosäure	SO^3H NH^2 Br Br Br		
	1. 2. 3. 4. 5.		

Hexaderivate.

Nitrotetrabrombenzolsulfosäure	SO^3H Br Br NO^2 Br Br	Chlorür	Amid
	1. 2. 3. 4. 5. 6	145-146°	über 300°.
Amidotetrabrombenzolsulfosäure	SO^3H Br Br NH^2 Br Br		
	1. 2. 3. 4. 5. 6		
Pentabrombenzolsulfosäure	SO^3H Br Br Br Br Br	Chlorür	Amid
	1. 2. 3. 4. 5. 6	90°	bei 250° Schwärzung.

Triderivate.

Chlornitraniline sind von F. Beilstein und A. Kurbatow[1]) in verschiedene Derivate übergeführt worden. Aus p-Chloracetanilid entsteht durch Nitriren und nacheriges Verseifen das o-Nitro-p-chloranilin = $\begin{matrix} NH^2 & Cl & NO^2 \\ 1. & 4. & 2 \end{matrix}$ (Schmp. 115°). Mit salpetriger Säure und Alkohol liefert es m-Nitrochlorbenzol. Aus o-Chloranilin entstehen in derselben Weise 2 Nitroderivate: m-Nitro-o-Chloranilin (Schmp. 117 bis 128°) = $\begin{matrix} NH^2 & Cl & NO^2 \\ 1. & 2. & 5 \end{matrix}$, welches mit salpetriger Säure und Alkohol p-Chlornitrobenzol lieferte; ferner p-Nitro-o-Chloranilin = $\begin{matrix} NH^2 & Cl & NO^2 \\ 1. & 2. & 4 \end{matrix}$ (nicht absolut rein erhalten), welches m-Chlornitrobenzol lieferte. Das m-Chloranilin liefert ebenfalls 2 Nitroderivate: o-Nitro-m-Chloranilin = $\begin{matrix} NH^2 & Cl & NO^2 \\ 1. & 3. & 6 \end{matrix}$ (Schmp. 124 bis 125°), p-Chlornitrobenzol gebend; ferner p-Nitro-m-Chloranilin = $\begin{matrix} NH^2 & Cl & NO^2 \\ 1. & 3. & 4 \end{matrix}$ (Schmp. 156 bis 157°), welches sich in o-Nitrochlorbenzol (32,5° Schmp.) überführen liess[2]).

Auch aus den nitrirten Dichlorbenzolen haben dieselben Forscher Chlornitraniline dargestellt. Aus nitrirtem p-Dichlorbenzol entsteht das schon oben erwähnte Chlornitroanilin $\begin{matrix} NH^2 & Cl & NO^2 \\ 1. & 4. & 2 \end{matrix}$. Aus Nitro-o-dichlorbenzol (43°) entsteht mit alkoholischem Ammoniak ein bei 104 bis 105° schmelzendes Nitrochloranilin, welches sich in m-Chlorbenzol überführen lässt und daher = $\begin{matrix} NH^2 & Cl & NO^2 \\ 1. & 2. & 4 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} NH^2 & Cl & NO^2 \\ 1. & 2. & 6 \end{matrix}$ sein muss. Nitro-m-Dichlorbenzol (33°) gibt auf dieselbe Weise das oben beschriebene o-Nitro-m-Chloranilin (124 bis 125°). Beilstein und Kurbatow machen dann noch aufmerksam darauf, dass bei der Bildung obiger Triderivate ausnahmslos drei unsymmetrische Wasserstoffatome im Benzol vertreten würden.

---

1) Ann. Ch. **182**, 94. Berl. Ber. **9**, 633; vergl. auch dens. Bericht 1874, 277.

2) Jungfleisch hat für das o-Chlornitrobenzol den Schmelzp. zu 15° angegeben.

Tetraderivate.

Tetrachlorbenzole. F. Beilstein und Kurbatow [1]) haben zwei von den drei möglichen Tetrachlorbenzolen untersucht, welche sie als symmetrisch und unsymmetrisch unterscheiden. Das unsymmetrische (Schmp. 50 bis 51°) entsteht aus gewöhnlichem Trichloranilin: $\underset{1.}{NH^2}\ \underset{2.}{Cl}\ \underset{3.}{Cl}\ \underset{5}{Cl}$ mit Hilfe der Griess'schen Reactionen; das symmetrische ist das gewöhnliche Tetrachlorbenzol = 1. 3. 4. 6 oder 2. 3. 5. 6; es entsteht aus dem Trichloranilin, welches sich durch Nitriren und Amidiren aus dem 1. 3. 4 Trichlorbenzol erhalten lässt. Der Beweis der Stellung wird durch folgendes gegeben: Das Trichlornitrobenzol gibt mit NH^3 ein Dichlornitranilin, welches durch salpetrige Säure in Nitro-o-Dichlorbenzol übergeht = $\underset{1.}{Cl}\ \underset{6.}{Cl}\ \underset{3}{NO^2}$ (Schmp. 43°).

Das symmetrische Tetrachlorbenzol (Schmp. 137 bis 138°) gibt mit Salpetersäure viel Chloranil, das unsymmetrische nicht.

Höhere Kohlenwasserstoffe.

E. Wroblevsky [2]) hat aus dem von Genz [3]) dargestellten Bromxylidin durch Eliminiren der NH^2gruppe und Einwirkung von C^2H^5Br und Natrium [4]) ein Aethyldimethylbenzol erhalten, welches dem Mesitylen (1. 3. 5) entspricht, da es bei der Oxydation mit Salpetersäure Mesitylensäure und Uvitinsäure liefert. Für das Bromxylidin folgt daraus die Stellung $\underset{1.}{CH^3}\ \underset{3.}{CH^3}\ \underset{4.}{NH^2}\ \underset{6}{Br}$ und für das Xylidin $\underset{1.}{CH^3}\ \underset{3.}{CH^3}\ \underset{4}{NH^2}$, welch letztere Stellung auch dadurch wahrscheinlich gemacht wird, dass das entsprechende Bromxylol in Pseudocumol übergeführt werden kann und dass die p-Amidotoluylsäure bei der Destillation mit Kalk o-Toluidin gibt [5]).

Dibenzyl. Ueber die Stellung, welche substituirende Elemente oder Gruppen im Dibenzyl, $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$, einnehmen, liegt

1) Berl. Ber. **9**, 579.
2) Berl. Ber. **9**, 495.
3) Berl. Ber. **3**, 225.
4) Es verdient hervorgehoben zu werden, dass sich mit CH^3J oder CH^3Br keine Reaction erreichen liess, ebensowenig gelang es aus m-Jodtoluol und CH^3J irgend erhebliche Mengen von m-Xylol zu gewinnen.
5) Dieser Uebergang dürfte für den vorliegenden Fall wohl kaum in Betracht kommen.

aus früherer Zeit nur eine Notiz von R. Kade [1]) vor. Dieser hat durch Schmelzen der Disulfosäure des Dibenzyls als Endproduct der Reaction p-Oxybenzoësäure erhalten (als Zwischenproducte entstehen Oxydibenzylsulfosäure und Dioxydibenzyl); die SO^3Hgruppen müssen demnach in beiden Benzolkernen stehen und zwar in der Parastellung, wenn man den Gruppen CH^2 die Stellung 1 gibt.

W. Leppert [2]) hat jetzt in analoger Weise die beiden isomeren Dinitroderivate, sowie das Mono- und Dibromdibenzyl, welche früher von Stelling und Fittig [3]) dargestellt worden sind, in Bezug auf Stellung untersucht; dieselben wurden durch Oxydation in substituirte Benzoësäuren übergeführt.

Das Dinitrodibenzyl (Schmp. 178°; Fittig und Stelling 166 bis 167°) gibt bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig nur p-Nitrobenzoësäure (50 % der berechneten Menge); die Nitrogruppen nehmen also dieselbe Stellung (Para) ein, wie die Sulfogruppe in der Disulfosäure und dieselbe Stellung muss auch der daraus dargestellten Amidoverbindung zukommen. Das Isodinitrodibenzyl (Schmp. 74 bis 75°), liefert bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure ebenfalls als einziges Product p-Nitrobenzoësäure doch nur 30 %, woraus Leppert den Schluss zieht, dass eine NO^2gruppe in der p-Stellung, die andere in der o-Stellung sich befindet; bei der Oxydation würde dann der Kern mit der o-Gruppe vollständig verbrannt werden. Das Dibromdibenzyl (Schmp. 114 bis 115°) entspricht der Dinitroverbindung, es geht glatt in p-Brombenzoësäure (60 bis 70 %) über; das Monobromdibenzyl enthält ebenfalls das eine Br-atom an 4, da es durch Zufuhr von Brom glatt in das Dibromdibenzyl mit der doppelten Parastellung übergeht.

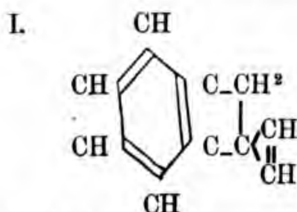
Naphtalin.

Ueber Naphtalinderivate sind verschiedene Abhandlungen erschienen, die mehr oder weniger Bezug auf Stellungsfragen nehmen. Soweit es möglich war, sind dieselben hier berücksichtigt worden. Das Thatsächliche ist jedoch bei dem Naphtalin nachzusehen.

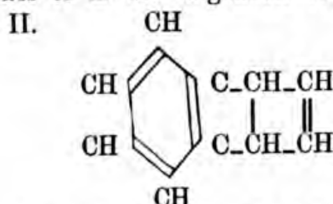
Constitution. F. Wreden [4]) verwirft die bis jetzt gebrauchte symmetrische Naphtalinformel und will sie durch die folgende ersetzt wissen:

---

1) Ders. Ber. 1874. 421.
2) Berl. Ber. **9**, 14.
3) Ann. Ch. **137**, 257.
4) Berl. Ber. **9**, 590.



Er hält dabei die Existenz eines isomeren Naphtalins für möglich, welches er in der folgenden Weise ausdrückt:



Wreden glaubt seine Ansicht durch folgende Gründe stützen zu können:

1) Die von Berthelot ausgeführten pyrogenetischen Synthesen von Naphtalin, welche stets bei Gegenwart von Aethylen stattfinden, führen zu beiden Formeln; die Synthese aus Styrol und Aethylen muss verlaufen wie die Synthese des Anthracens aus Styrol und Benzol.

2) Der Zerfall des Naphtalinmolecüls bei Oxydation und Reduction führt zu Formel I.

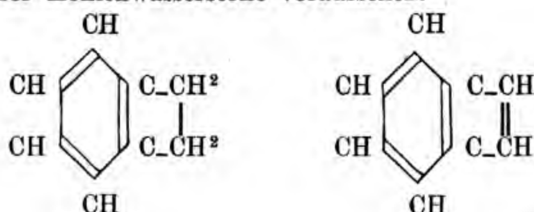
3) Ebenso die gleichzeitige Bildung von Decahydronaphtalin und Hexahydrocymol (siehe p. 323) bei der Reduction.

4) Beide Formeln lassen vier Monoderivate voraussehen; drei Monochlornaphtaline sind bekannt. (Hierüber vergleiche die folgenden Abschnitte.)

5) Die von Graebe (Ann. Ch. 149. 1) ermittelten Thatsachen genügen nicht, um die symmetrische Formel zu beweisen.

6) Die wahrscheinliche Existenz von 2 Perchlornaphtalinen findet in den beiden Formeln ihren Ausdruck. Der von Laurent (Gerhardt, III., 445) erhaltene Körper könnte der Formel II entsprechen, der von Berthelot und Jungfleisch dargestellte (Bull. soc. chim. 9, 446) dagegen der Formel I.

7) Es lässt sich die Existenz zweier mit Styrol und Acetenylbenzol isomerer Kohlenwasserstoffe voraussehen.



Monoderivate. Die Reihe der α- und β-Monoderivate des Naphtalins ist um die beiden Sulfinsäuren, welche von E. Gessner [1]) aus den Chloriden der α- und β-Naphtalinsulfosäuren dargestellt worden sind, vermehrt worden.

Mono-, Di- und Triderivate. C. Liebermann [2]) hat seine in Gemeinschaft mit Schülern unternommenen Untersuchungen über Naphtalinderivate jetzt ausführlich veröffentlicht. Die Arbeiten bezwecken einerseits auch von andern Ausgangspunkten als der β-Sulfosäure zu β-Derivaten des Naphtalins zu gelangen, andererseits durch eine genauere Untersuchung der isomeren Biderivate einen Anhalt für den Ort im Naphtalin zu gewinnen, welches bisher durch α bezeichnet wurde.

Die in Gemeinschaft mit A. Dittler ausgeführten Versuche sind bereits in diesem Bericht 1874, 487 erwähnt worden, doch mag der Uebersichtlichkeit wegen das Folgende hier Platz finden.

Beim Nitriren der aus α-Naphtylamin dargestellten Acetverbindung entstehen zwei isomere Nitroverbindungen [3]), welche sich nicht trennen lassen (Schmp. 171 bis 172°). Beim Verseifen liefert dieses Gemisch in grösserer Menge das bei 191° schmelzende α-Nitronaphtylamin, in kleinerer Menge eine bei 158° schmelzende isomere Verbindung (β) die nicht völlig rein dargestellt werden konnte. Die α-Verbindung gibt durch Eliminiren der NH^2gruppe α-Nitronaphtalin, sie enthält demnach NO^2 und NH^2 in der α-Stellung.

Die zweite Verbindung lässt sich dagegen nicht in ein Nitronaphtalin überführen.

Durch Reduction des erwähnten, 2 isomere Verbindungen enthaltenden Nitroacetnaphtylamins entsteht ein und dasselbe Naphtylendiamin, welches verschieden ist von dem von Aguiar [4]) aus α- und β-Dinitronaphtalin erhaltenen und welches sich dadurch auszeichnet, dass es sehr leicht in Naphtochinon übergeht.

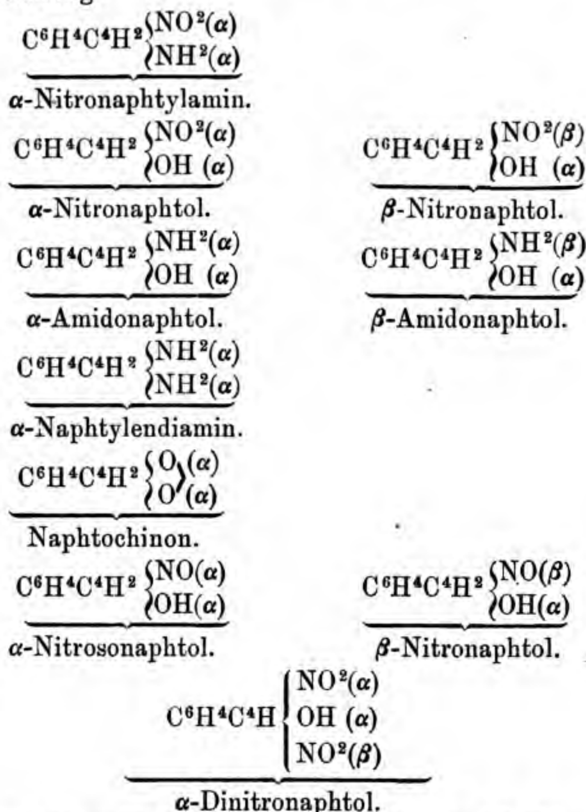
Bei längerem Kochen mit Alkali liefert das Nitroacetnaphtalidgemisch zwei Nitronaphtole von denen das bei 164° schmelzende (α) bereits von Andreoni und Biedermann [5]) auf demselben Wege erhalten wurde, während das zweite (β, Schmp. 128°) neu ist. Das α-Nitronaphtol lässt sich durch Oxydation der entsprechenden Amidoverbindung in Naphtochinon überführen; das β-Nitronaphtol dagegen nicht; bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert letzteres Phtalsäure. Beim weiteren Nitriren liefern α- und β-Nitronaphtol ein und

---

1) Berl. Ber. **9**, 1500.
2) Ann. Ch. **183**, 225.
3) Neben diesen beiden Nitracetverbindungen bildet sich noch eine dritte, welche bei 190° schmilzt und die mit KOH α-Nitronaphtol liefert. Diese Punkte bedürfen noch weiterer Aufklärung.
4) Dies. Bericht 1874, 444.
5) Dies. Bericht 1873, 370.

dasselbe Dinitronaphtol (Schmp. 138°), sie entsprechen den beiden von Fuchs [1]) dargestellten Nitrosonaphtalinen, welche ebenfalls in obiges Dinitronaphtol übergehen.

Aus diesen Uebergängen lassen sich verschiedene Schlüsse ziehen: die Ueberführung des Naphtochinons und des Dinitronaphtols in Phtalsäure zeigen, dass in allen oben erwähnten Derivaten die substituirenden Gruppen in einem Kern stehen; die aus dem α-Nitronaphtylamin dargestellten, in Naphtochinon überführbaren, müssen beide Gruppen in der α-Stellung enthalten (das α-Nitronaphtylamin aus α-Naphtylamin gibt wieder α-Nitronaphtalin); in den aus der isomeren Verbindung erhaltenen Derivaten muss sich die eine Gruppe in der α-Stellung befinden, da von dem α-Naphtylamin ausgegangen wurde, während die zweite Gruppe die β-Stellung einnehmen muss. Liebermann gibt die folgende Zusammenstellung:



$$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}NO^2(\alpha)\\ NH^2(\alpha)\end{matrix}\right.$$
α-Nitronaphtylamin.

$$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}NO^2(\alpha)\\ OH\ (\alpha)\end{matrix}\right.$$
α-Nitronaphtol.

$$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}NO^2(\beta)\\ OH\ (\alpha)\end{matrix}\right.$$
β-Nitronaphtol.

$$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}NH^2(\alpha)\\ OH\ (\alpha)\end{matrix}\right.$$
α-Amidonaphtol.

$$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}NH^2(\beta)\\ OH\ (\alpha)\end{matrix}\right.$$
β-Amidonaphtol.

$$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}NH^2(\alpha)\\ NH^2(\alpha)\end{matrix}\right.$$
α-Naphtylendiamin.

$$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}O(\alpha)\\ O(\alpha)\end{matrix}\right.$$
Naphtochinon.

$$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}NO(\alpha)\\ OH(\alpha)\end{matrix}\right.$$
α-Nitrosonaphtol.

$$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}NO(\beta)\\ OH(\alpha)\end{matrix}\right.$$
β-Nitronaphtol.

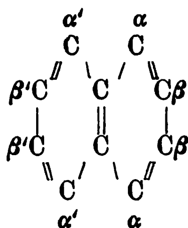
$$C^6H^4C^4H\left\{\begin{matrix}NO^2(\alpha)\\ OH\ (\alpha)\\ NO^2(\beta)\end{matrix}\right.$$
α-Dinitronaphtol.

Ausser diesen Verbindungen wurde dann von W. Hammerschlag noch ein Dinitronaphtalin dargestellt, welches die Nitrogruppen in α β enthält. Ausgangspunkt bildete das Dinitroacetnaphtalid, welches

1) Dies. Bericht 1875, 352.

$= \overset{\alpha}{NO^2} \overset{\beta}{NO^2} \overset{\alpha}{NHC^2H^3O}$ sein muss, da es beim Behandeln mit Kali das *α*-Dinitronaphtol liefert. Es wurde in das Dinitronaphtylamin übergeführt und aus letzterem das NH^2 eliminirt. Das erhaltene *α*-*β*-Dinitronaphtalin schmilzt bei 144° und ist verschieden von den beiden bis jetzt bekannten.

Liebermann führt dann weiter aus, dass bei Zugrundelegung der bekannten Naphtalinformel die *αα*-Stellung nur 1. 4 oder 2. 3 sein könne und dass sich daher, wenn dem Naphtochinon dieselbe Stellung beigelegt würde wie dem Benzochinon, das folgende Naphtalinschema ergeben würde:



Weitere in Gemeinschaft mit Fr. Palm [1]) ausgeführte Versuche beziehen sich auf das *β*-Naphtylamin [2]), welches in andere *β*-Derivate übergeführt worden ist. Es wurde zuerst in die Diazoverbindung verwandelt und aus dieser dann das entsprechende Naphtol, sowie das Chlor- und Bromderivat dargestellt.

Liebermann gibt bei dieser Gelegenheit eine Zusammeustellung der *α*- und *β*-Reihe, welche hier folgt:

	α-Reihe.	*β*-Reihe.
$C^{10}H^7Cl$	flüssig	61° [3])
$C^{10}H^7Br$	flüssig	69°
$C^{10}H^7CN$	37°	66°
$C^{10}H^7OH$	94°	122°
$C^{10}H^7OC^2H^5$	flüssig	33°
$C^{10}H^7OC^2H^3O$	flüssig	60°
$C^{10}H^7SH$	flüssig	137°
$C^{10}H^7ONH^2$	50°	112°
$C^{10}H^7NHC^2H^3O$	159°	132°
$C^{10}H^7CO^2H$	161°	181°

1) Vergl. auch Berl. Ber. **9**, 499.
2) Ders. Bericht 1875, 379.
3) Dasselbe Chlornaphtalin hat Rimarenko (Berl. Ber. **9**, 663) aus *β*-Naphtol und *β*-Naphtalinsulfosäure mit PCl^5 dargestellt (Schmp. 56°). Clève und Juhlin-Dannfelt haben diese Verbindung ebenfalls aus *β*-Naphtol erhalten (Schmp. 55,5°); auch aus Sulfonaphtalid kann sie mit PCl^5 dargestellt werden (Bull. soc. chim. **25**, 258).

	α-Reihe.	β-Reihe.
$C^{10}H^{7}COCl$	flüssig	43°
$C^{10}H^{7}CONH^{2}$	204°	192°
$C^{10}H^{7}COC^{6}H^{5}$	75°	82°
$C^{10}H^{7}SO^{2}Cl$	66°	76°.

P. T. Cleve hat Nitro- und Amidonaphtalinsulfosäuren und deren Umwandlungsproducte untersucht. Aus α-Nitronaphtalin wurde durch Sulfuriren die α-Nitronaphtalinsulfosäure erhalten [1]), welche sich als identisch erwies mit der aus α-Naphtalinsulfosäure durch Nitriren darstellbaren; sie wurde in die Amido- und Diazosäure und weiter in das Dioxynaphtalin übergeführt. Letzteres (α) ist verschieden von dem Hydronaphtochinon und wahrscheinlich in dem von Wichelhaus und Darmstädter [2]) aus der rohen Naphtalindisulfosäure dargestellten Dioxynaphtalin enthalten. Das so dargestellte α-Dioxynaphtalin hält Cleve [3]) für eine αα-Verbindung und zwar sollen die beiden α nicht in demselben Benzolrest stehen, wie dieses bei den von Liebermann dargestellten αα-Verbindungen der Fall ist. Cleve argumentirt in der folgenden Weise; die Identität der aus α-Nitronaphtalin und aus α-Naphtalinsulfosäure dargestellten Nitronaphtalinsulfosäure, welche den Ausgangspunkt für das Dioxynaphtalin abgibt, beweist, dass das eine OH in der Stellung dem α-Nitronaphtalin, das andere der α-Naphtalinsulfosäure entsprechen muss; andererseits weiss man, dass α-Naphtylamin und α-Naphtalinsulfosäure dieselbe Naphtocarbonsäure liefern; beide OH müssen also an analogen Plätzen stehen. In dem α-Naphtol soll nun das OH einer der von der Bindungsstelle entfernteren H-Atome (a, b, c, d) ersetzen [4]); für das Dioxyderivat bleiben dann nur die Stellungen: ab, ac, ad (a=β, b=β, c=β', d=β' in der obigen Naphtalinformel). Von diesen fällt a b fort, da es ein Hydrochinon sein müsste und es bleibt nur die Wahl zwischen a c und a d.

In einer 2ten Mittheilung [5]) berichtet Cleve über weitere, aus der α-Nitronaphtalinsulfosäure dargestellte Derivate. Mit Hülfe der Diazoverbindung wurde die Chlornaptalinsulfosäure dargestellt und diese mit PCl^{5} in das entsprechende Bichlorid (Schmp. 107°) übergeführt. Es ist identisch mit dem von Atterberg [6]) durch Einwir-

1) Bull. soc. chim. **24**, 506. Ders. Bericht 1875, 349.
2) Ann. Ch. **152**, 306.
3) Cleve's Verbindung kann den Angaben von Mertz und Ebert zufolge ebenfalls nicht rein gewesen sein (Berl. Ber. **9**, 592).
4) Cleve stützt sich bei dieser durch Nichts bewiesenen Annahme nur auf Betrachtungen von Wichelhaus über Naphtalinderivate (Ann. Ch. **152**, 311). Auch für die Annahme der OHgruppen des Hydronaphtachinons in a b fehlt jeder Beweis.
5) Bull. soc. chim. **26**, 540.
6) Dieser Bericht S. 325; 372.

kung von Chlor auf Nitronaphtalin oder von PCl^5 auf α-Dinitronaphtalin erhaltenen. Auch die Bromnaphtalinsulfosäure wurde dargestellt und in Chlorbromnaphtalin übergeführt, ebenso ein Bibromnaphtalin (durch Einwirkung von PBr^5 auf α-Dinitronaphtalin). Cleve gibt folgende Zusammenstellung von αα-Derivaten, in welchen er die eingetretenen Elemente resp. Gruppen in den beiden Benzolringen annimmt.

α · α

γ-Dichlornaphtalin (Atterberg) $C^6H^3ClC^4H^3Cl$ 107°.
Chlorbromnaphtalin (Cleve) $C^6H^3BrC^4H^3Cl$ 115°.
Dibromnaphtalin (Jolin) $C^6H^3BrC^4H^3Br$ 129°.
α-Dioxynaphtalin (Cleve) $C^6H^3(OH)C^4H^3(OH)$.
α-Dinitronaphtalin (Aguiar) $C^6H^3(NO^2)C^4H^3(NO^2)$ 216°.
α-Nitronaphtalinsulfosäure $C^6H^3(NO^2)C^4H^3SO^3H$ (Cleve).
α-Amidonaphtalinsulfosäure $C^6H^3(NH^2)C^4H^3SO^3H$ (Cleve).

Aus der β-Naphtalinsulfosäure erhielt Cleve [1]) durch Nitriren des Bleisalzes zwei isomere Nitronaphtalinsulfosäuren (β und δ); die β-Säure ist näher untersucht worden; durch Amidiren wurde sie in die β-Amidonaphtalinsulfosäure, durch Erhitzen mit PCl^5 in ein Bichlornaphtalin (Schmp. 48°) übergeführt. Die Stellungen dieser Verbindungen sind noch nicht ermittelt worden.

Auch die von Schmidt und Schaal [2]) dargestellte Amidonaphtalinsulfosäure (identisch mit Piria's Naphtionsäure) hat Cleve untersucht; er bezeichnet sie als γ-Amidonaphtalinsulfosäure [3]). In der ersten Abhandlung [3]) gibt er an, aus der Diazoverbindung durch Ueberführen in die Oxysulfosäure und Schmelzen mit Alkali ein Dioxynaphtalin erhalten zu haben (Schmp. unter 100°), welches die OHgruppen in beiden Benzolresten enthalten soll. Nach einer späteren Mittheilung [4]) scheint dieser Körper unreines α-Naphtol gewesen zu sein. Ein Versuch, die entsprechende Oxynaphtalinsulfosäure zu erhalten, misslang. Dagegen konnte die β-Amidonaphtalinsulfosäure mit Hülfe der Diazoverbindung in die entsprechende Chlornaphtalinsulfosäure und diese mit PCl^5 in Dichlornaphtalin übergeführt werden. Letzteres (Schmp. 67,5°) ist identisch mit dem von Faust und Saame dargestellten β-Dichlornaphtalin, sowie mit dem von Atterberg (siehe unten) aus α-Nitronaphtol mit PCl^5 dargestellten. Cleve zählt es in Folge dessen der oben angeführten αα-Reihe von Liebermann (beide α in einem Benzolrest) zu. Obige Reihe wird von ihm noch durch die folgenden Verbindungen vermehrt:

---

1) Bull. soc. chim. **26**, 444.
2) Ders. Bericht 1874, 446.
3) Bull. soc. chim. **24**, 506.
4) Bull. soc. chim. **26**, 241.

β-Dichlornaphtalin (68°)	$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}Cl(\alpha)\\Cl(\alpha)\end{matrix}\right.$
Nitrochlornaphtalin (85°)	$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}NO^2(\alpha)\\Cl(\alpha)\end{matrix}\right.$
Hydronaphtochinon	$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}OH(\alpha)\\OH(\alpha)\end{matrix}\right.$
Naphtoësäure	$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H(\alpha)\\CO^2H(\alpha)\end{matrix}\right.$
α-Naphtolsulfosäure	$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}OH(\alpha)\\SO^3H(\alpha)\end{matrix}\right.$
α-Oxynaphtalinsäure	$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}OH(\alpha)\\COOH(\alpha)\end{matrix}\right.$
γ-Amidonaphtalinsulfosäure	$C^6H^4C^4H^2\left\{\begin{matrix}NH^2(\alpha)\\SO^3H(\alpha)\end{matrix}\right.$.

Endlich sind noch die Untersuchungen von A. Atterberg[1]) zu erwähnen. Durch Einwirkung von Chlor auf α-Nitronaphtalin und nachherige Destillation erhielt er ein Gemenge verschiedener Chlornaphtaline und Nitrochlornaphtaline, aus welchem isolirt wurde: 1) Monochlornaphtalin (flüssig, Siedep. 254 bis 255°). Dieses Chlorderivat hielt Atterberg anfangs für verschieden von dem gewöhnlichen (α), erkannte aber später die Identität; beim Nitriren gibt es ein Mononitroderivat (Schmp. 85°), welches die NO^2gruppe in α enthält, da es beim Reduciren α-Naphtylamin liefert; bei stärkerem Nitriren entstehen zwei Dinitroderivate (α und β). 2) Dichlornaphtalin (γ Schmp. 107°) ein Nitroderivat von 142° Schmp. liefernd. 3) Zwei Trichlornaphtaline (Schmp. 103° und 90°). 4) Tetrachlornaphtalin (194° Schmp.).

Durch Einwirkung von PCl^5 auf Nitrochlornaphtalin (85°) erhielt Atterberg das β-Dichlornaphtalin von Faust und Saame (Schmp. 68°), letzteres ist demnach eine αα-Verbindung (vergl. auch (Cleve).

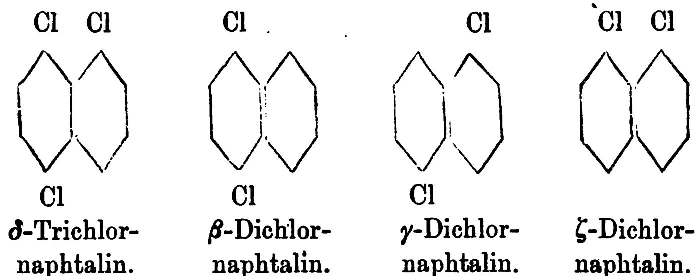
Aus Nitro-γ-Dichlornaphtalin und aus α- und β-Dinitrochlornaphtalin entsteht in derselben Weise ein Trichlornaphtalin (δ Schmp. 131°); α-Dinitronaphtalin liefert mit PCl^5 das oben erwähnte γ-Dichlornaphtalin, β-Dinitronaphtalin dagegen das bei 131° schmelzende Trichlornaphtalin neben ζ-Dichlornaphtalin[2]) (Schmp. 83°). Das α-Nitronaphtol endlich liefert β-Dichlornaphtalin. Das δ-Trichlornaphtalin gibt bei der Oxydation eine Dichlorphtalsäure.

---

1) Berl. Ber. 9, 316; 926; 1187; 1730 u. 1734.

2) Ein δ- und ein ε-Dichlornaphtalin hat Cleve aus den beiden von Merz und Ebert dargestellten Disulfosäuren erhalten (Bull. soc. chim. 26, 244).

Aus diesen Resultaten zieht Atterberg folgende auf die Constitution der betreffenden Verbindungen bezüglichen Schlüsse. Er geht von dem γ-Trichlornaphtalin aus; dieses Derivat kann dargestellt werden aus Nitro-β- und -γ-Dichlornaphtalin und aus β-Dinitronaphtalin. Die drei Clatome müssen sich also in derselben gegenseitigen Stellung befinden, wie die Clatome im β-, γ- und ζ-Dichlornaphtalin. Das β-Dichlornaphtalin ist nun aus α-Nitronaphtol (nach Liebermann αα) erhalten worden, es enthält daher beide Seitenketten in der α-Stellung. Das γ-Dichlornaphtalin muss ebenfalls beide Cl in der α-Stellung enthalten, da es nach Cleve aus einer Nitrosulfosäure, die ihrerseits aus α-Nitronaphtalin und aus α-Naphtalinsulfosäure dargestellt werden kann, so dass es nachgewiesenermassen drei α-Stellungen gibt. Das δ-Trichlornaphtalin muss seine drei Chlor in der α-Stellung enthalten; beim Oxydiren gibt es Dichlorphtalsäure. Die Chloratome sind also auf beide Naphtalinhälften vertheilt; dasselbe gilt vom γ- und ζ-Dichlornaphtalin, da das β-Dichlornaphtalin dieselbe in einer Hälfte enthält (seines Zusammenhanges mit dem α-Nitronaphtol wegen). Die folgenden Formeln geben ein Bild dieser Verhältnisse.



δ-Trichlor-naphtalin. β-Dichlor-naphtalin. γ-Dichlor-naphtalin. ζ-Dichlor-naphtalin.

Mit diesen Verbindungen stehen dann andere Derivate in naher Beziehung:

Dem δ-Trichlornaphtalin entspricht das Nitro-β-Dichlornaphtalin (92°), das Nitro-γ-Dichlornaphtalin (142°), das α-Dinitrochlornaphtalin (106°), das β-Dinitronaphtalin (180°).

Dem β-Dichlornaphtalin entsprechen: Nitrochlornaphtalin (85°), α-Nitronaphtol (164°), α-Amidonaphtol, α-Nitronaphtylamin (191°), Naphtylendiamin, Naphtochinon, γ-Amidonaphtalinsulfosäure (nach Cleve).

Dem γ-Dichlornaphtalin entsprechen: α-Dinitronaphtalin, α-Diamidonaphtalin, Dibromnaphtalin (129°), Nitroamidonaphtalin (119°) und die von Cleve dargestellten Nitro-, Amido- und Chlorsulfosäuren (siehe dessen Tabelle), dem ζ-Dichlornaphtalin entspricht bis jetzt nur das β-Dinitronaphtalin.

Atterberg macht dann noch darauf aufmerksam, dass sich

direct aus dem Versuch das Vorhandensein von vier *α*-Stellungen ergebe. Das *α*-Monochlornaphtalin liefert nur ein Mononitroderivat, dagegen 2 Dinitroderivate, die beide in *δ*-Trichlornaphtalin übergehen, während, wenn nur 3 *α*-Stellungen vorhanden wären, nur ein Dinitroderivat sich bilden könne.

Pflanzenstoffe.

Kohlehydrate [1]).

Quercit liefert nach L. Prunier [2]) bei Reduction mit Jodwasserstoff (vielleicht durch Brenzcatechin) Phenol, Hydrochinon, Chinon und Jodide, die sich durch JH in Hexan überführen lassen. — Chinon und Hydrochinon lassen sich auch durch Oxydation mit MnO^2 und SO^4H^2 erhalten.

Die unter dem Namen **Agar-Agar** aus China in den Handel gebrachte Pflanzengallerte (aus Seealgen, Sphärococcusarten) ist nach E. Reichardt [3]) **Pararabin.** Sie lieferte Pararabinsäure und Pararabinose.

Einfluss des Speichels auf die verschiedenen **Stärkesorten** (A. Dobroslawin, Leuberg und Georgiewsky [4]).

Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern. (Jos. Böhm [5]).)

Glycoside, Phloroglucide.

Bestandtheile der **Angelicawurzel.** (C. Brimmer [6]).)

Apiin. (E. v. Gerichten [7]).) G. bestätigt im Wesentlichen die früheren Angaben Lindenborn's [8]), wonach Apiin aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden kann und durch Säuren in Apigenin und Traubenzucker gespalten wird. Das Apiin $C^{27}H^{32}O^{16}$ dreht in alkalischer Lösung stark rechts, $(\alpha)j = +173°$; Schmp. 228°. Es löst sich in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem, leichter in Alkohol; in Aether ist es unlöslich.

1) Vergl. p. 150.
2) Compt. rend. **82**, 1113; **83**, 903. Bull. soc. chim. **25**, 515. Prunier erinnert daran, dass er auch Einiges über Acetate des Quercits früher publicirt habe, als Homann (Jahresb. f. r. Ch. 1875, 136).
3) Arch. Pharm. [3], **9**, 107.
4) Berl. Ber. **9**, 76.
5) Berl. Ber. **9**, 123.
6) Ann. Ch. **180**, 269. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 400.
7) Berl. Ber. **9**, 1121.
8) Inaug. Diss. Würzburg 1867. Apiin $C^{12}H^{14}O^7$; Apigenin $C^6H^4O^2$.

Das Apigenin $C^{15}H^{10}O^5$ krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Blättchen, ist schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Sublimirt bei 292 bis 295° unter theilweiser Zersetzung. — Durch Chromsäuremischung wird Apiin zu CH^2O^2 und CO^2 oxydirt, NO^3H gab $C^2O^4H^2$ und Pikrinsäure; KOH lieferte Phloroglucin und eine Säure, die dann in Protocatechusäure übergeht.

Das Fett des Petersiliensamens stellt weisse, wawellitartige Massen dar, Schmp. 28 bis 29°; lieferte bei Verseifung Glycerin, Ölsäure, Palmitin- und Stearinsäure.

Das bei Darstellung des Terpens [1]) des Samens als Nebenproduct im Destillat erhaltene **Apiol** (Petersiliencampher) lässt sich, nach E. v. Gerichten [2]), auch direct aus dem Samen erhalten. Es bildet lange, weisse, spröde Nadeln von schwachem Petersiliengeruche. Schmp. 30°; Sdp. ca. 300°. Sp. G. 1,015. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. G. bespricht dann einige Spaltungen, die jedoch noch nicht völlig untersucht sind.

John M. Maisch [3]), Vorkommen des **Arbutins** in den Ericaceen (richtiger Vaccineen). Classen's Vaccinin [4]) (aus Vaccinium Vitis idaea) hält M. nicht, wie Classen später annahm, für Arbutin, sondern glaubt es sei chinasaurer Kalk gewesen. — Arbutin liess sich nicht nachweisen in Gaylussacia resinosa Torr. u. Gray (Vaccinium resinosum L.), dagegen schien Chinasäure vorhanden zu sein. Durch Destillation des Extracts der Blätter von V. stamineum L. erhielt man Hydrochinon. Dagegen scheint Arbutin in den Ericineen und Pyroleen verbreitet zu sein; so wurde es erhalten aus Epigaea repens L., Gaultheria procumbeus L., Arctostaphylos glauca Lindl. und Chinapila (Pyrola) maculata Pursh.

Catechin ist nach C. Etti [5]) eine Verbindung einer vierfach hydrirten Protocatechusäure mit Diphloroglucin; $C^{19}H^{18}O^8 = C^6H^7(OH)^2CO_C^6H^2(OH)^2O_C^6H^3(OH)^2$. Er bespricht die Darstellung und Eigenschaften der 4 Anhydride: $C^{38}H^{34}O^{15}$, $C^{38}H^{32}O^{14}$, $C^{38}H^{30}O^{13}$, $C^{38}H^{28}O^{12}$. — Bei Einwirkung von Kalilauge in der Siedehitze entsteht eine schwarzbraune Verbindung $C^{38}H^{26}O^{15}$, ein Anhydrid des Protocatechusäure-Phloroglucins. Durch Erhitzen derselben entsteht ein anderes Anhydrid $C^{38}H^{24}O^{14}$.

Catechin aus Mahagoniholz (Cazeneuve und Latour [6]).

---

1) Vergl. pag. 318.
2) Berl. Ber. **9**, 1477.
3) Arch. Pharm. [3] **8**, 89.
4) Arch. Pharm. [2] **144**, 248.
5) Wien. Ber. **74**, II, Octoberheft.
6) Arch. Pharm. [3], **8**, 558, nach Répert. d. Pharm. 1875, Nr. 14. p. 419; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 399.

Der Schmelzp. des bei 100° getrockneten Catechins liegt bei 216 bis 217°.

Ueber ein neues, in den Blüthen von **Cichorium Intybus** enthaltenes Glycosid. (R. Nietzki[1].) Es krystallisirt in blendendweissen, stern- und büschelförmig vereinigten Nadeln; ist unlöslich in Aether, kaum löslich in kaltem, sehr leicht dagegen in heissem Wasser und Alkohol, ausserdem und zwar mit goldgelber Farbe in wässerigem Ammoniak und in Alkalien. Schmilzt bei 215 bis 220° unter Bräunung. Wird durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker und einen zweiten krystallinischen Körper gespalten. Dieser ist farblos und wird durch Alkalien ebenfalls gelb gefärbt. Das Glycosid ist vielleicht $C^{32}H^{34}O^{19} + 4\frac{1}{2}H^2O$, das Spaltungsproduct $C^{20}H^{14}O^9$. — Auf der Gelbfärbung dieser Verbindungen durch Ammoniak scheint es zu beruhen, dass die blauen Blumen von Cichoria Intybus durch Ammoniak (Tabakrauch) grün gefärbt werden.

Hesperidin. A. Hilger[2]) und daran anschliessend Ed. Hoffmann[3]) haben das Hesperidin näher untersucht. Zur Darstellung eignet sich am besten Poma aurantii immatura. Es krystallisirt aus Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren in weissen Nadeln, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich, leichter löslich in Alkohol und besonders in verdünnter Essigsäure, unlöslich in Aether, Benzol und Oelen. Säuren spalten das Hesperidin $C^{22}H^{26}O^{12}$ in Glycose und Hesperetin $C^{16}H^{14}O^6$, bei Einwirkung von Alkalien tritt zugleich weitergehende Zersetzung ein, indem Hesperetinsäure $C^{10}H^{10}O^4$ neben geringen Mengen eines an Zimmtaldehyd erinnernden flüchtigen Körpers entsteht. — Das schön krystallisirende, weisse Hesperetin schmilzt bei 223°; färbt sich mit Fe^2Cl^6 braunroth, hat süssen Geschmack und ist in Alkohol, sowie Aether leicht löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich. Kochende Kalilauge zerlegt das Hesperetin in Phloroglucin und Hesperetinsäure. — Die gleichfalls krystallinische Hesperetinsäure schmilzt bei 225°, sublimirt bei 223°; dabei zerfällt ein kleiner Theil. Fe^2Cl^6 gibt in wässerigen Lösungen keine Reaction. Das Kalk- und Barytsalz krystallisiren in rhombischen Prismen, das Silbersalz ist in Wasser unlöslich. Schmelzendes Kaliumhydroxyd führt die Hesperetinsäure in Protocatechusäure (neben Essigsäure) über. — Einer Zusammenstellung Ed. Hoffmann's[4]) über Hesperidin und verwandte Körper, entnehmen wir: Hesperidin (Lebreton-Pfeffer), weiss, Schmp. 245°; in fast

1) Arch. Pharm. [3], **8**, 327.
2) Berl. Ber. **9**, 26. N. Rep. Ph. **25**, 129.
3) Berl. Ber. **9**, 685.
4) Berl. Ber. **9**, 690.

allen Theilen von Citrus aurantium, Limetta. Aurantiin (Hesperidin de Vry), citronengelb, Schmp. 171°, in den Blüthen von Citrus decumana. Murrayin in den Blüthen von Murraya exotica, Schmp. 170° (Blas). Limonin, Schmp. nahezu 245°, in dem Samen verschiedener Citrusarten (Weltzien und Bernays).

Auch E. Paternò und G. Briosi[1]) berichten über das Hesperidin. Sie geben den Schmp. zu 243 bis 245° an.

Beiträge zur Chemie der Eichen-, Weiden- und Ulmenrinde. (E. Johansen[2]).) J. stellte die **Gerbstoffe der Rinden** und ihre Salze (auch die Cinchoninsalze) dar und studirte sorgfältig ihre Spaltungen. Er sieht »als Spaltungsproduct des aus Eichen- und Weidenrinde abgeschiedenen Gerbstoffgemenges das Gallussäurehydrat sowohl, als die Pyrogallussäure auftreten. Sie veranlassen zu der Annahme, dass dem Rindengerbstoffe Tannin beigemengt sei, und dass dieses in den Rinden präformirt vorkomme, während es der Ulmenrinde fast fehlt.« — Als Spaltungsproduct des Eichenrindengerbstoffs erhielt J. den Quercit. Für die quantitative Bestimmung ergibt sich, dass sich die Metallsalz- und Cinchoninfällungen nicht mit Sicherheit verwenden lassen. Der einzige Weg um approximativ den Werth einer Rinde festzustellen, wäre die Vergleichung mit einer anerkannt guten Gerbrinde. — In der Weidenrinde findet sich Benzohelicin.

Die zuckerige Materie des **Süssholzes** ist nach Z. Roussin[3]) die Ammoniakverbindung des **Glycyrrhizins**. Das Gl. selbst schmeckt nicht süss; es verhält sich wie eine Säure, die mit den Alkalien süssschmeckende Salze gibt. Diese Salze setzen sich mit Metallsalzen und den Salzen der Alkaloïde um. Mit Ammoniak bildet das Gl. zwei Salze, ein basisches Salz und das in der Süssholzwurzel vorkommende Salz (mit halb soviel Ammoniak).

Glycyrretin. Das Spaltungsproduct des Glycyrrhizins[4]) liefert, nach P. Weselsky und R. Benedict[5]), beim Schmelzen mit KOH p-Oxybenzoësäure.

Hopfengerbsäure (aus den Zapfen) ist nach C. Etti[6]) $C^{25}H^{24}O^{13}$. Durch Wasseraustritt scheint aus ihr das (rothe) Phlobaphen, $C^{50}H^{46}O^{25}$, zu entstehen. Dieses wird durch verdünnte Säuren in Glycose und einen neuen zimmtrothen Körper, $C^{38}H^{26}O^{15}$, gespalten. Dieser endlich zerfällt beim Schmelzen mit KOH in Phloroglucin und Protocatechusäure.

---

1) Gaz. ch. it. **6**, 169. Berl. Ber. **9**, 250.
2) Arch. Pharm. [3] **9**, 210.
3) Arch. Pharm. [3] **8**, 156 nach Journ. d. Ph. et de Chim. Juli 1875, p. 6.
4) Gorup-Besanez, Ann. Ch. Ph. **118**, 236.
5) Berl. Ber. **9**, 1158.
6) Ann. Ch. **180**, 223.

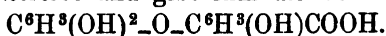
Morin, Maclurin, Moringerbsäure. J. Löwe [1]) gibt auf Grund neuer Analysen folgende Formeln:

$C^{15}H^{10}O^{7}$ Morin bei 100° getrocknet.
$C^{15}H^{10}O^{7} \cdot H^{2}O$ Morin durch weingeistige Kalilösung.
$C^{15}H^{10}O^{7} \cdot 2H^{2}O$ Morin neben $SO^{4}H^{2}$ getrocknet.
$C^{15}H^{12}O^{8} \cdot PbO$ eigelbes Bleisalz des Morins.
$C^{15}H^{10}O^{7} \cdot 2PbO$ orangerothes Bleisalz des Morins.

$C^{15}H^{10}O^{7}$ Maclurin bei 120 bis 130°.
$C^{15}H^{12}O^{8}$ Maclurin neben $SO^{4}H^{2}$ getrocknet.
$C^{15}H^{10}O^{7} \cdot 3PbO$ Bleisalz des Maclurins.

$C^{15}H^{12}O^{7}$ Moringerbsäure.
$2(C^{15}H^{22}O^{7}) \cdot 5PbO$ Bleisalz der Moringerbsäure.

M. Rothauer [2]) vertheidigt dagegen die alte Formel des Maclurins, $C^{13}H^{10}O^{6} \cdot H^{2}O$, bez. $C^{13}H^{10}O^{6}$. 1 Th. Maclurin bedarf bei 14° 190 Th. Wasser zur Lösung [3]). — Bei der trocknen Destillation des Maclurins wurde nur Brenzcatechin erhalten. — Maclurin wird durch Säuren (HCl; $SO^{4}H^{2}$ in zugeschm. Röhren) glatt in Protocatechusäure und Phloroglucin gespalten [4]). — Machromin [5]) (durch Einwirkung von Zn und $SO^{4}H^{2}$ auf Maclurin erhalten) gibt beim Schmelzen mit KOH: Protocatechusäure, beim Erhitzen: Brenzcatechin. — R. zeigt, dass Maclurin CO^{2} austreibt und gibt ihm die Formel;



$$C^{6}H^{3}(OH)^{2}\text{-}O\text{-}C^{6}H^{3}(OH)COOH.$$

Phloridzin, Phloretin (J. Löwe [6])). Dem Phloridzin gibt L. die Formel, $C^{23}H^{30}O^{14}$, dem bei 105° geschmolzenen die Formel, $C^{23}H^{26}O^{12}$, dem Phloretin: $C^{17}H^{14}O^{6}$. — Phloridzin wird schon beim Erhitzen mit Wasser in Röhren auf 110°, ebenso bei einfachem Erhitzen auf 130° in Traubenzucker und Phloretin gespalten. — Phloretinsäure ist vielleicht $C^{11}H^{10}O^{4}$.

Saponin wies R. S. Justice [7]) nach in der Wurzelrinde von Chionanthus virginica L.

---

1) Z. anal. Ch. **14**, 117.
2) Inaug.-Dissertation, Tübingen 1876.
3) R. empfiehlt das Maclurin als Material für die Darstellung von Phloroglucin. Das Phloroglucin zersetzt sich beim Erhitzen über seinen Schmp. fast vollständig.
4) Phloretin wird analog durch $SO^{4}H^{2}$ in Phloretinsäure und Phloroglucin gespalten. — Gentisin erleidet keine Spaltung.
5) Hlasiwetz, J. pr. Ch. **94**, 74.
6) Z. anal. Ch. **15**, 28.
7) Arch. Pharm. [3] **8**, 280 aus American Journ. of Pharmacy **47**, (4) **5**, 195.

Säuren.

Chrysophansäure. Das **Chrysarobin** oder Goa-Pulver, in Goa aus einer Flechte von Mozambique oder aus dem Holz einer Caesalpinie fabricirt, enthält nach Attfield [1]) 80 bis 84 % [2]) Chrysophansäure.

Meconsäure, Comensäure und **Pyromeconsäure.** (E. Ihlée) [3]). Liebig's 3basisches Silbersalz der Meconsäure konnte J. nicht erhalten. Auch die Salze der bei Einwirkung von Wasserstoff entstehenden Hydromeconsäure (v. Korff) stimmten nicht mit den berechneten Formeln überein. — Die Comensäure zerfällt beim Kochen mit $Ba(OH)^2$ in Ameisensäure und Kohlensäure; nebenbei entsteht in geringer Menge ein mit den Wasserdämpfen flüchtiges Oel, das ammoniakalische Silberlösung reducirt. — Die Pyromeconsäure (durch trockne Destillation der Meconsäure dargestellt) krystallisirt in vierseitigen Säulen. Schmp. 121,5°, Sdp. 227 bis 228°. Sublimirt in farblosen Täfelchen, ebenfalls vom Schmp. 121,5°. Sie ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Aether etwas schwerer, in Benzol und CS^2 fast unlöslich. Die Lösung röthet Lackmus starck; Fe^2Cl^6 bewirkt intensiv kirschrothe Färbung. Sie verbindet sich direct mit Alkalien und treibt aus Carbonaten CO^2 aus, ist also eine wirkliche Säure. Sie ist mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig. Kaliumsalz, $C^5H^3KO^3$, krystallinisch, wenig beständig.

Bariumsalz und Calciumsalz, Nadeln, enthalten 23,2 % Ba und 8,3 % Ca (entsprechend einer Formel $(C^{10}H^7O^6)^2Ba$ und $(C^{10}H^7O^6)^2Ca$.

Kupfersalz, $(C^5H^3O^3)^2Cu$, grüne Nadeln. — Gegen Reagentien zeigt sich die Pyromeconsäure ziemlich indifferent. Mit $Ba(OH)^2$ gekocht, zerfällt sie in dieselben Producte, wie die Comensäure.

Im Milchsaft von **Plumiera acutifolia** Poir. ist nach A. C. Oudemans [4]) nur eine **Plumierasäure** (Altheer's α-Plumierasäure) enthalten. — $C^{10}H^{10}O^5$, krystallinisches Pulver oder Krusten, in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol, schwer in Chloroform; Aether nimmt sie leicht, aber langsam auf. Schmilzt bei 139°; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Entwickelung von H^2O, $C^2H^4O^2$ und Cinnamylhydrür. Die Säure ist 4atomig-einbasisch, wo l

1) Arch. Pharm. [3] 8, 270; 271.
2) oder 16 bis 20%? vgl. die erste Abhandlung!
3) Inaug.-Diss. Strassburg 1876.
4) Ann. Ch. **181**, 154.

$C^6H^2\begin{cases}(OH)^2\\CH^2OH\\C^2H^2\cdot COOH\end{cases}$. Von Salzen werden beschrieben: Tetrakaliumplumierat, $C^{10}H^6K^4O^5\cdot 3H^2O$, monoklinisch. Di- und Triammoniumsalz, ersteres amorph, letzteres klinoëdrisch. Monocalciumsalz, $(C^{10}H^9O^5)^2Ca\cdot 4H^2O$, hexagonale Blättchen. Dicalciumsalz, $C^{10}H^8CaO^5\cdot 5H^2O$. Rhombisch. Ist im getrockneten Milchsaft enthalten. Tricalciumsalze: $(C^{10}H^7O^5)^2Ca^3\cdot 8H^2O$, dicke Prismen und $(C^{10}H^7O^5)^2Ca^3\cdot 10H^2O$. Disilbersalz, $C^{10}H^8Ag^2O^5\cdot H^2O$, weisses krystallinisches Pulver. Trisilbersalz, $C^{10}H^7Ag^3O^5\cdot 1\frac{1}{2}H^2O$, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln. Auch Cadmium- und Kupfersalz. — Bei Oxydation mit chromsaurem Kalium und SO^4H^2 entsteht neben CH^2O^2 eine aromatische Säure, $C^9H^8O^4$, vom Schmp. 240°. In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche, sublimirbare klinoëdrische Nadeln. Silbersalze, $C^9H^6Ag^2O^4$ und $C^9H^5Ag^3O^4$. — Bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser entsteht eine in kaltem Wasser leicht lösliche, Dihydroplumierasäure, $C^{10}H^{12}O^5$. Syrupartige Masse, zu Nadeln erstarrend. — Beim Schmelzen mit KOH entsteht Salicylsäure.

Santonsäure. Santonsäureäthyläther (F. Sestini [1])) $C^{15}H^{19}(C^2H^5)O^4$, krystallisirt aus Aether in Prismen, die bei 88 bis 89° schmelzen. Löst sich in kalter Salpetersäure langsam auf und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden; nach 20 bis 30 St. ist ein Theil des Aethers jedoch unter Freiwerden von Santonsäure zersetzt.

Santonsäuremethyläther (S. Cannizzaro [2])) krystallisirt aus Aether in glänzenden, farblosen Nadeln, $C^{15}H^{19}(CH^3)O^4$; schmilzt bei 86°.

Santonsäure. Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Natriumsantonat entsteht nach S. Cannizzaro [3]) das Na-salz der Hydrosantonsäure, $C^{15}H^{22}O^4$. Diese krystallisirt aus Aether in farblosen, trimetrischen Krystallen, die bei etwa 170° unter Zersetzung schmelzen. Sie dreht rechts (für 100 Mm. 4,5°). Sie zersetzt in der Wärme die Alkalicarbonate und liefert krystallisirte Salze, $C^{15}H^{21}KO^4\cdot 2H^2O$ und $C^{15}H^{21}NaO^4\cdot 3H^2O$. — Acetyl- und Benzoychlorid liefern Acetyl- und Benzoylhydrosantonid. Ersteres, $C^{15}H^{19}(C^2H^3O)O^3$, schmilzt bei 204,5°, letzteres, $C^{15}H^{19}(C^7H^5O)O^3$, bei 156 bis 157°. Beide sind in krystallinisch, in

1) Gaz. ch. it. 6, 148. Ausz. Berl. Ber. 9, 582.
2) Gaz. ch. it. 6, 355. Ausz. Berl. Ber. 9, 1690.
3) Gaz. ch. it. 6, 341; Ausz. Berl. Ber. 9, 1690.

Wasser unlöslich, löslich in Aether. Durch kochendes Wasser werden sie nicht zerlegt, ersteres sogar schwer nur durch Alkalien. Alkoholisches Ammoniak liefert (neben Acetamid, bez. Benzamid) Hydrosantonamid, $C^{15}H^{21}(NH^2)O^3$. Die aus Alkohol krystallisirte Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 190°.

Silberhydrosantonat, durch Fällung des Natriumsalzes mit $AgNO^3$ erhalten, scheidet beim Erwärmen unter Wasser Silber ab und liefert das Salz der Metasantonsäure, $C^{15}H^{20}O^4$. Diese krystallisirt aus Aether oder Aetheralkohol in glänzenden Krystallen, die bei 161 bis 167° unter Zersetzung schmelzen. Das Silbersalz ist $C^{15}H^{19}AgO^4$. Die Alkalisalze krystallisiren nicht. — Sie dreht stärker nach links, als die Santonsäure.

G. Struever [1]), Krystallbeschreibung von Santonsäure, Metasantonsäure, Hydrosantonsäure. Photosantonsäure, santoninsaures Natrium, hydrosantons. Natrium, hydrosantons. Kalium.

F. Sestini [1]) erkannte sein Photosantonin [2]), das bei Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine alkoholische Santoninlösung entsteht, als den Diäthyläther, $C^{15}H^{18}(C^2H^5)^2O^4$, einer Photosantonsäure, $C^{15}H^{20}O^4$. Diese erhält man weit leichter, wenn man 7 % Lösungen von Santonin in 80 % Essigsäure 30—40 Tage der Insolation aussetzt, dann Wasser hinzufügt und die gefällte Säure aus Aetheralkohol umkrystallisirt. — Santonin im Dunkeln in wässriger Essigsäure erhitzt erleidet keine Veränderung. — Die Photosantonsäure bildet trimetrische Prismen, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, sehr wenig in Wasser löslich. Sie enthalten 1 Mol. H^2O. Die entwässerte Säure schmilzt bei 153°; sie krystallisirt (aus absolut wasserfreien Lösungsmitteln) in seideglänzenden Nadeln. Die Lösung der Säure zersetzt in der Wärme die Alkalicarbonate und gibt leicht lösliche, nicht krystallisirbare Salze. — Calciumsalz, $(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca \cdot 4H^2O$, weisse, seidenartige Nadeln, in heissem Wasser ziemlich löslich; $C^{15}H^{18}O^4Ca \cdot 5H^2O$(?), amorph, in Alkohol unlöslich, in Wasser sehr leicht löslich. Bariumsalz, $C^{15}H^{18}BaO^4 \cdot 2H^2O$, in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich, undeutlich krystallinisch. Silbersalz, $C^{15}H^{18}Ag^2O^4 \cdot 4H^2O$, weisse, käsige Fällung. — Diäthyläther (aus Silbersalz; s. o.) grosse dünne, bei 67 bis 68° schmelzende Blätter. Wird durch Wasser allmälig zersetzt. Der Dimethyläther ist ebenfalls krystallinisch.

---

1) Gaz. ch. it. 6, 357. Ausz. Berl. Ber. 9, 1689.

2) Repert. Italiano di Chim. e Farm. Firenze 1865.

Usninsäure. (E. Paternò[1]).) Die Usninsäure wurde aus Zeora sordida var. dargestellt. Er gibt der Extraction mittelst Aether den Vorzug vor der mittelst Kalk oder Chloroform. Aus guten Flechten erhielt P. bis zu 10 %. — Die Krystalle müssen dann nicht mehr umkrystallisirt werden, sondern sind nur mit etwas Alkohol abzuwaschen. Auch erhält man so zugleich die anderen, in geringer Menge vorhandenen Körper. — Die Usninsäure schmilzt gegen 200° (corr.) und hat die Formel, $C^{18}H^{16}O^{7}$. — Sie ist selbst in kochendem Aether schwer löslich, in Essigsäure etwas leichter, leicht in Chloroform. Sie löst sich schwer in Ammoniak, leicht in Kalilauge. Sie treibt CO^{2} aus deren Salzen aus. — In einem Gemenge von Alkohol und Anilin löst sie sich sehr leicht; es krystallisirt eine bei 141 bis 142° schmelzende Verbindung in Nadeln und Blättchen; HCl scheidet daraus die Usninsäure wieder ab. — P. bespricht ferner die Einwirkung von conc. Säuren, Brom, Chromsäuremischung, Phosphorsäure-Anhydrid, Acetylchlorid, Essigsäure-Anhydrid; ferner die trockne Destillation (allein und mit Zinkstaub).

Die **Decarbonusninsäure** ist $C^{15}H^{16}O^{5}$. Sie krystallisirt in seidenglänzenden, dünnen, hellgelben Nadeln. Wenig in Wasser und Aether löslich. Färbt Eisensalze nicht; dagegen entsteht beim Erhitzen mit Alkohol auf 200° eine amorphe Substanz, die Eisensalze färbt. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen; Salpetersäure liefert Oxalsäure. — Die Decarbonusninsäure entsteht auch bei Einwirkung von Methylalkohol, Allylalkohol oder selbst von Wasser.

Wird Usninsäure mit Kalilauge, 2½ Th. von 50 % in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt und die Lösung nach dem Ansäuren mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt, so geht **Pyrousninsäure**, $C^{12}H^{12}O^{5}$, in Lösung. Glänzende Blättchen oder breite Nadeln vom Schmp. 195°; leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol. Die alkalischen Lösungen sind fast farblos, färben sich aber an der Luft rasch grün. Die ammoniakalische Lösung reducirt sehr leicht Silberlösung. Die Lösungen färben Eisensalze nicht, geben aber einen gelblichen Niederschlag. — Bei der Bildung der Pyrousninsäure entstehen Essigsäure und Aceton. — Wird sie im Wasserstoffstrom erhitzt, so entsteht eine bei 175° schmelzende krystallinische Substanz.

Neben der Usninsäure sind in dem ätherischen Auszug von **Zeora** noch zwei leichter lösliche, neutrale Substanzen enthalten, das **Zeorin**, $C^{18}H^{22}O$ und das **Sordidin**, $C^{16}H^{18}O^{7}$. Sordidin ist in

---

1) Gaz. ch. it. **6**, 113. Ausz. Berl. Ber. **9**, 345. Vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 386.

Alkohol leichter löslich als Zeorin. — Das Z. krystallisirt in hexagonalen Pyramiden; farblos; schmilzt bei 230 bis 231°; wenig löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. — Das S. krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen; schmilzt bei ca. 180°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol.

Aus Lecanora atra panormitana erhielt P. neben Usninsäure eine in glänzenden, gelblichen Schuppen krystallisirende Substanz, $C^{16}H^{18}O^{5}$, die **Atralinsäure**. Sie ist in Alkohol und Aether sehr löslich; schmilzt bei 91°.

Alkaloïde.

Allgemeines.

Beitrag zu den **Reactionen.** (O. Pape) [1]. P. macht auf die Unbeständigkeit der durch conc. Säuren hervorgerufenen Farbenreactionen aufmerksam. Der Grund liegt in der raschen Zersetzung der Alkaloïde; letztere kann durch Zusatz von Stärke bei einem grossen Theil der Alkaloïde verhindert werden (bei Digitalin, Veratrin, Morphin, Codeïn, Narcotin, Narceïn, Brucin, nicht bei Strychnin). Bezüglich des Näheren ist die Abhandlung zu vergleichen.

Nach R. Godefroy [2]) gibt Antimontrichlorid weisse Niederschläge in den salzsauren Lösungen von Aconitin, Chinin, Cinchonin, Coniin, Piperin (gelb), Strychnin und Veratrin; nur in concentrirter Lösung werden gefällt: Atropin, Nicotin, Solanin; nicht: Morphin und Caffeïn. Eisenchlorid gibt gelbrothe Niederschläge mit den salzs. Salzen von Aconitin, Piperin, Strychnin und Veratrin; nicht mit Brucin, Caffein, Morphin. Der entstandene Niederschlag löst sich im Ueberschusse bei Atropin, Cinchonin, Chinin. Die Niederschläge enthalten ein Mol. $Fe^{2}Cl^{6}$ auf 2 Mol. Alkaloïdchlorid. — Zinnchlorür gibt weisse Niederschläge mit Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Codeïn, Coniin, Morphin, Piperin, Solanin, Strychnin, Veratrin. Nur aus concentr. Lösung wird gefällt: Nicotin; nicht: Caffeïn. — Das empfindlichste Reagens auf Alkaloïde ist Silicowolframsäure [3]). Beinahe sämmtliche Alkaloïde geben noch in sehr verdünnten neutralen oder schwefels. Lösungen Niederschläge mit der wässerigen Lösung, aus denen NH^3 das Alkaloïd abscheidet.

---

1) Arch. Pharm. [3] 8, 233. C.Bl. 1876, 344. [3] 9, 147.
2) Pharm. Z. Russl. 15, 673. Arch. Pharm. 3) auch N. Rep. Ph. 25, 742.

Nachweis. Anwendung optischer Hilfsmittel bei der gerichtlich-chemischen Ermittelung von Pflanzengiften. (A. Poehl [1].)

Die Empfindlichkeit des sulfomolybdänsauren Ammoniums als Reagens auf Morphin (und andere Alkaloïde). (J. B. Nagelvoort [2].)

Das Kalk-Aetherverfahren, Alkaloïde in Vegetabilien zu erkennen. (Cazeneuve [3]).

A. B. Prescott [4]) räth die zur Extraction von Alkaloïden zu verwendenden Reagentien (Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzol) mit Wasser zu waschen, um sie von Säuren etc. zu befreien. Er bestimmte auch die Löslichkeit von Morphin und Cinchonin in diesen mit Wasser gesättigten Reagentien, und zwar in krystallinischem und amorphem Zustand, sowie im Momente der Abscheidung aus Salzen (in statu nascendi).

F. Selmi [5]), Nachweis der **Alkaloïde in Leichen.**

Alkaloïdartiger Körper in Leichen. Beitrag zur forensischen Untersuchung auf Alkaloïde. (Leo Liebermann [6].)

Alkaloïd im Bier. Ueber ein dem Colchicin sehr ähnliches Alkaloïd im Bier. (E. Dannenberg [7].) Geht aus saurer Lösung in Aether über, schmeckt bitter, ist amorph und verhält sich völlig wie Colchicin. In Salpetersäure gelöst, gibt es jedoch mit conc. Schwefelsäure rosenrothe (rothviolette) Färbung; starke Salpetersäure (1,48) färbt rothviolett. — H. van Geldern [8]) bestätigt im Wesentlichen diese Angaben. Die Substanz, welche die Färbung der Salpetersäure veranlasst, stammt nach directen Versuchen aus dem Hopfen, gibt aber keine Niederschläge mit Jod und Gerbstofflösung. Letztere entstanden nur deshalb, weil Leim (im Bier enthalten) in die Aetherauszüge übergeht.

Einwirkung von **Essigsäure-Anhydrid** auf **Alkaloïde** und zwar: Narcotin und Derivate; Papaverin; Strychnin; Chinin; Chinidin; Cinchonin; Cinchonidin. (G. H. Beckett und C. R. Alder Wright [9].)

Verbindungen der **Alkaloïde** mit **Jod.** (A. Hilger [10].)

E. Schmidt [11]), **Schwefelwasserstoff und Alkaloïde.**

---

1) Pharm. Z. Russl. **15**, 353; 385; 417; 449.
2) Arch. Pharm. [3] **9**, 249.
3) Arch. Pharm. [3] **9**, 267 aus Répert. d. Pharm. 1875, Nr. 18. pag. 549.
4) Monit. scient. [3] **6**, 318.
5) Gaz. ch. it. **6**, 32. Berl. Ber. **9**, 195.
6) Berl. Ber. **9**, 151. N. Rep. Ph. **25**, 375.
7) Arch. Pharm. [3] **8**, 411.
8) Arch. Pharm. [3] **9**, 32. Pharm. Z. Russl. **15**, 502.
9) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 652.
10) N. Rep. Ph. **25**, 215. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 387.
11) Arch. Pharm. [3] **8**, 488. Vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 387.

Alkaloïde des Opiums.

Prüfung des Opiums auf seinen Morphingehalt. (Ed. Ceaver [1].)

Morphinzinnchlorür [2]), weisser, krystallinischer Niederschlag: $SnCl^2 \cdot C^{17}H^{19}NO^5HCl$.

Eigenschaften des Apomorphins. (Obertin [3].)

Narcotin, Cotarnin und Hydrocotarnin. (G. H. Beckett und C. R. Alder Wright [4].) Salzs. Narcotin [5]) wird durch heisses Wasser in HCl und basische Salze zerlegt. — Jodäthyl liefert bei Einwirkung auf Hydrocotarnin ein Additionsproduct $C^{12}H^{15}NO^3 \cdot C^2H^5J$, krystallinisch, in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich. Daraus mit Silberhydrat eine stark alkalische, wässrige Lösung, die Metallsalze fällt und CO^2 anzieht. Das Carbonat $(C^{12}H^{15}NO^3C^2H^5)^2CO^3 \cdot 4H^2O$. Krystallinisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich, durch Aether gefällt. Chlorid, krystallinisch, $C^{12}H^{15}NO^3C^2H^5Cl$. Platinsalz $(C^{12}H^{15}NO^3C^2H^5Cl)^2 \cdot PtCl^4$. Aethyljodid wirkt auf das freie Hydrat nicht weiter ein. — Bei Einwirkung von (überschüssigem) Aethyljodid auf Narcotin wird ein unkrystallinisches Jodid $C^{22}H^{23}NO^7 \cdot C^2H^5J$ erhalten, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Daraus das Hydroxyd, das Chlorid und das Platinsalz $(C^{22}H^{23}NO^7 \cdot C^2H^5Cl)^2 \cdot PtCl^4$. Das Jodid soll durch alkoholische Kalilauge zersetzt werden. — Aehnlich wurde aus Cotarnin mit C^2H^5J ein Jodid, Hydroxyd, Chlorid und das Platindoppelsalz $(C^{12}H^{13}NO^3 \cdot C^2H^5Cl)^2 \cdot PtCl^4$ erhalten. — Essigsäure-Anhydrid scheint auf die Basen nicht einzuwirken. — Dem Narcotin gibt Wr. die Formel $N \equiv (C^{11}H^{11}CH^3O^3){-}CO{-}C^7H^3O(OCH^3)^2$.

Der Hemipinsäure gibt Wr. die Formel $C^6H^2\begin{cases}(COOH)^2\\(OCH^3)^2\end{cases}$, der Opiansäure $C^6H^2\begin{cases}COH\\COOH\\(OCH^3)^2\end{cases}$ und dem Meconin $C^6H^2\begin{cases}CH^2\\CO\end{cases}\!\!>O\ (OCH^3)^2$.

— Beim Schmelzen von Opiansäure mit Aetzkali entstehen, wie Matthiessen und Foster früher gezeigt, Hemipinsäure und Meconin. Nebenbei entsteht in geringer Menge Methylnormeconin (vgl. unten). Bei 180° geht die Hemipinsäure in das

1) Pharm. Z. Russl. **15,** 693.
2) vgl. pag. 384.
3) Z. anal. Ch. **15,** 462 aus Zeitschr. d. österr. Apothekervereins **13,** 258.
4) Ch. Soc. J. 1876, **1,** 164. 281.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 389.

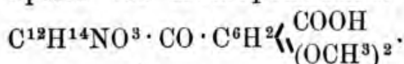
Anhydrid $C^6H^2 \begin{matrix} -CO \\ -CO \end{matrix} \rangle O$ $\lessdot (OCH^3)^2$ über. Wr. hält die Hemipinsäure deshalb für ein Phtalsäurederivat. — Bei Einwirkung von Natronkalk auf hemipins. Natrium entsteht Dimethylbrenzcatechin; bei Einwirkung von schmelzendem KOH auf Hemipinsäure entsteht (bei 235 bis 240°) Protocatechusäure. — Opiansaures Natrium liefert mit Natronkalk eine geringe Menge von Methylvanillin (Dimethylprotocatechualdehyd). Dies gab bei Oxydation Dimethylprotocatechusäure und mit HCl Chlormethyl und Vanillin. (Nach Armstrong soll Opiansäure beim Erhitzen mit Chlorzink etwas Vanillin liefern.) — Bei Einwirkung von JH auf Hemipinsäure entstehen: Methylnorhemipinsäure $C^6H^2 \begin{matrix} =(COOH)^2 \\ -OCH^3 \\ -OH \end{matrix}$, Methylprotocatechusäure und Protocatechusäure. Die Methylnorhemipinsäure $C^9H^8O^6 \cdot 2H^2O$ stimmt in ihren Eigenschaften so ziemlich mit Liechti's Isopinsäure; dessen Opinsäure scheint ein Anhydrid der Methylnorhemipinsäure zu sein, und zwar $C^6H^2 \begin{matrix} -COOH \\ \begin{matrix} -CO \\ -O \end{matrix} \rangle \\ -OCH^3 \end{matrix}$. — Beim Schmelzen mit KOH entsteht aus der Methylnorhemipinsäure: Protocatechusäure; beim Erhitzen derselben entstehen Methylprotocatechusäure und Guajacol (Methylbrenzcatechin); bei Einwirkung von HCl oder HJ entstehen Methylprotocatechusäure und Protocatechusäure. — Die Einwirkung von HCl auf Hemipinsäure verläuft analog; Matthiessen und Foster's »Methylhypogallussäure« ist Methylprotocatechusäure (das Isomere der Vanillinsäure). — Das Methylnormeconin $C^6H^2 \begin{matrix} \begin{matrix} -CO \\ -CH^2 \end{matrix} \rangle O \\ -OH \\ -OCH_3 \end{matrix}$ entsteht bei Einwirkung von schmelzendem KOH auf Meconin bei 210°; bei weiterer Einwirkung von KOH auf Methylnormeconin bildet sich Methylnorhemipinsäure und daraus dann Protocatechusäure.

Aus dem Opium haben G. H. Beckett und C. R. Alder Wright[1]) eine neue Base, das **Oxynarcotin** $C^{22}H^{23}NO^8$, isolirt.

---

1) Ch. Soc. J. 1876, 1, 461.

Es findet sich beim Narceïn und bleibt beim Umkrystallisiren desselben aus Wasser ungelöst zurück. Es wurde durch Lösen in verdünnter Säure, genaue Neutralisation mit Na^2CO^3 und Behandeln des Niederschlags mit wenig Wasser, das noch Narceïn aufnahm, erhalten. Zuletzt wurde es in das salzsaure Salz verwandelt und dieses nach dem Umkrystallisiren mit KOH gefällt; Narceïn bleibt in Lösung. Das Oxynarcotin bildet kleine, glimmerartige, sandige Krystalle, in Wasser und Alkohol nur wenig löslich, unlöslich in Benzol, Aether und Chloroform. Das krystallinische salzs. Salz $C^{22}H^{23}NO^8$ HCl + $2H^2O$, zerfällt mit Wasser leicht in HCl und basische Salze. — Beim Kochen mit Fe^2Cl^6 spaltet das Oxynarcotin sich in Hemipinsäure und Cotarnin. Die Hemipinsäure entsteht direct und nicht durch Oxydation von Opiansäure; bei gleicher Behandlung von Narcotin entstehen nämlich nur minimale Spuren von Hemipinsäure. Das Oxynarcotin ist also wohl



$C^{12}H^{14}NO^3 \cdot CO \cdot C^6H^2\langle^{COOH}_{(OCH^3)^2}$.

Bei Behandlung von **Narceïn** mit Fe^2Cl^6 oder $K^2Cr^2O^7$ und SO^4H^2 entsteht ebenfalls Hemipinsäure, dagegen weder Cotarnin, noch Hydrocotarnin. Es scheint also $C^{13}H^{20}NO^4 \cdot CO \cdot C^6H^2\langle^{COOH \cdot}_{(OCH^3)^2}$ zu sein. — Bei Einwirkung von Kalilauge oder K^2CO^3 auf Narceïn entstehen NH^3, Di- und Trimethylamin und in geringer Menge eine schwache Säure $C^{23}H^{23}NO^8$; kleine, weisse Krystalle vom Schmp. 210°, wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leidlich in heissem Alkohol und in Aether löslich. Sie liefert, wie Narceïn selbst beim Schmelzen mit KOH Protocatechusäure.

Alkaloïde der Chinarinden.

Ueber das specifische **Drehungsvermögen** der wichtigeren **Chinaalkaloïde** in freiem und gebundenem Zustande. (A. C. Oudemans jr. [1]).)

Studien über das Drehungsvermögen der wichtigeren Chinaalkaloïde. (O. Hesse [2]).)

Nach vielen übereinstimmenden Resultaten wird der Schluss gezogen, dass das Drehungsvermögen des Chinins durch Vereinigung

1) Ann. Ch. **182**, 33; nach Naturkund. Verh. d. Koninkl. Akad. v. Wetenschapen te Amsterdam. Deel XVI. Archives Neerland. **10**, 193. Pharm. Z. Russl. **15**, 139. C.Bl. 1876, 78.

2) Ann. Ch. **182**, 128. N. Rep. Ph. **25**, 577.

des Alkaloïds mit Schwefelsäure bedeutend vermehrt wird. Die wässerige Lösung des Sulfats zeigt dieselben Veränderungen unter dem Einfluss der Temperatur, wie die alkoholische Lösung des Alkaloïds. Für das Alkaloïd ist der Unterschied 1° C = —5,62°, für das Sulfat 1° C = —6,50°. (T. C. Draper [1]).)

Sulfocyanate der Chinaalkaloïde (O. Hesse [2]). Neutrales Chininsalz, $C^{20}H^{24}N^2O^2$ CNSH + H^2O, aus Chlorhydrat mit CNSK, scheidet sich in Nadeln ab; wird durch Rhodankalium vollständig aus seiner wässrigen Lösung gefällt; gibt mit Phenol mattweisse Prismen eines Doppelsalzes. Das saure Salz, $C^{20}H^{24}N^2O^2$ 2CNSH + $\frac{1}{2}H^2O$, aus ersterem mit KCNS und SO^4H^2 erhalten, bildet schwefelgelbe Nadeln oder Prismen. — Cinchonidinsalz, analog erhalten, $C^{20}H^{24}N^2O$ CNSH; weisse Prismen. Saures Salz: ölig. — Conchininsalz $C^{20}H^{24}N^2O^2$ CNSH, Krystallmehl oder Prismen. Saures Salz, $C^{20}H^{24}N^2O^2$ 2CNSH + H^2O, schwefelgelbe Prismen. — Cinchoninsalz, käsiger Niederschlag, Blättchen oder Prismen, $C^{20}H^{24}N^2O$ CNSH. Vollständig gefällt. — Die Methode von Schrage, die Alkaloïde durch ihr Verhalten zu CNSK zu unterscheiden, glaubt H. nicht empfehlen zu können.

Ueber den **Herapathit** und ähnliche **Acidperjodide.** (S. M. Jörgensen [3]).) J. bespricht zunächst das Geschichtliche dieser Verbindungen, dann die analytischen Methoden. Er beschreibt dann ausführlich folgende Verbindungen:

I. Sulfatperjodide:

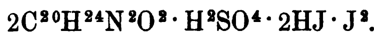
a) Chininverbindungen:

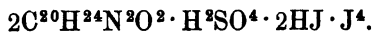

$4C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot 3H^2SO^4 \cdot 2HJ \cdot J^4 + XH^2O$ (Herapathit).

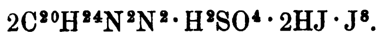

$8C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot 6H^2SO^4 \cdot 4HJ \cdot J^{10}$.


$4C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot 3H^2SO^4 \cdot 2HJ \cdot J^6 + 2H^2O$.


$8C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot 6H^2SO^4 \cdot 4HJ \cdot J^{14} + 4H^2O$.


$2C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot H^2SO^4 \cdot 2HJ \cdot J^2$.


$2C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot H^2SO^4 \cdot 2HJ \cdot J^4$.


$2C^{20}H^{24}N^2N^2 \cdot H^2SO^4 \cdot 2HJ \cdot J^8$.


$3C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot 2H^2SO^4 \cdot 2HJ \cdot J^8$ (?).


$3C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot 2H^2SN^4 \cdot 2HJ \cdot J^5 \cdot H^2O$ (?).


$3C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot 2H^2SO^4 \cdot 2HJ \cdot J^8$ (?).

b) Methylchininverbindungen:


$2C^{20}H^{24}N^2O^2(CH^3)J \cdot H^2SO^4 \cdot J^4$.

---

1) Sill. americ. J. **9**, 42.

2) Ann. Ch. **181**, 48.

3) J. pr. Ch. **14**, 213; 356. Danske Videnskab. Seskabs Skrifter [5] **12**, 1875. Fortsetzung der früher (J. pr. Ch. **3**, 328) veröffentlichten Untersuchungen der Superjodide.


$2C^{20}H^{24}N^2O^2(CH^3)J \cdot H^2SO^4 \cdot J^6$.


$4C^{20}H^{24}N^2O^2(CH^3)J \cdot 2H^2SO^4 \cdot J^{14}$.


$4C^{20}H^{24}N^2O^2(CH^3)J \cdot 2H^2SO^4 \cdot J^{18}$.

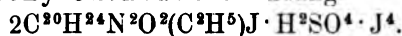
c) Chininmethylchininverbindung.

d) Chinidinverbindungen:

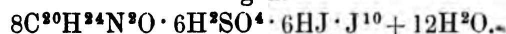

$2C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot H^2SO^4 \cdot 2HJ \cdot J^4$.

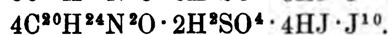

$3C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot 3H^2SO^4 \cdot 2HJ \cdot J^8$.

e) Aethylchinidinverbindung.


$2C^{20}H^{24}N^2O^2(C^2H^5)J \cdot H^2SO^4 \cdot J^4$.

f) Cinchoninverbindungen.


$8C^{20}H^{24}N^2O \cdot 6H^2SO^4 \cdot 6HJ \cdot J^{10} + 12H^2O$.

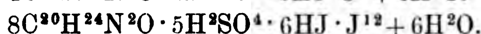

$4C^{20}H^{24}N^2O \cdot 2H^2SO^4 \cdot 4HJ \cdot J^{10}$.

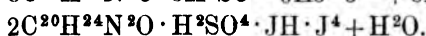

$2C^{20}H^{24}N^2O \cdot H^2SO^4 \cdot 2HJ \cdot J^6$.

g) Cinchonidinverbindungen:


$12C^{20}H^{24}N^2O \cdot 9H^2SO^4 \cdot 8HJ \cdot J^{24} + 8H^2O$.


$4C^{20}H^{24}N^2O \cdot 2H^2SO^4 \cdot 3HJ \cdot J^6 + 4H^2O$.


$8C^{20}H^{24}N^2O \cdot 5H^2SO^4 \cdot 6HJ \cdot J^{12} + 6H^2O$.

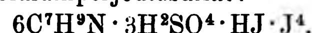

$2C^{20}H^{24}N^2O \cdot H^2SO^4 \cdot JH \cdot J^4 + H^2O$.

h) Perjodidsulfate monovalenter Basen:

Anilinperjodidsulfat:


$6C^6H^7N \cdot 3H^2SO^4 \cdot HJ \cdot J^4$.

Toluidinperjodidsulfat:


$6C^7H^9N \cdot 3H^2SO^4 \cdot HJ \cdot J^4$.

Verbindungen von **Phenol** mit neutralen **Chininsalzen** (J. Jobst und O. Hesse [1])). Es werden beschrieben: phenolschwefelsaures Chinin [2]) (Chininphenolsulfat), Krystalle, $2C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot SO^3 \cdot C^6H^6O + 2H^2O$; Chininphenolchlorhydrat, Prismen, $2(C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot HCl) \cdot C^6H^6O + 2H^2O$, wird auch durch $BaCl^2$ aus dem angeführten Sulfat gebildet, Chininphenolbromhydrat, weisse Prismen.

Nach O. Hesse [3]) bildet auch **Cinchonidin** ähnliche Verbindungen. Phenolschwefelsaures Cinchonidin, weisse Prismen, $2C^{20}H^{24}N^2O \cdot SO^3 \cdot C^6H^6O + 5H^2O$. Phenolchlorwasserstoffsaures Cinchonidin (chlorwasserstoffsaures Phenolcinchonidin), körnige Krystalle, $C^{20}H^{24}N^2O \cdot C^6H^6O \cdot HCl + H^2O$.

Conchinin- und Cinchoninsalze liefern amorphe, ölige Verbindungen; ebenso Chinicin- und Cinchonicinsulfat. Chinoïdinsulfat gibt erst bei grossem Ueberschuss von Phenolwasser eine bleibende amorphe Fällung. Chinaminsulfat gibt keine Fällung.

---

1) Ann. Ch. **180**, 248; N. Rep. Ph. **25**, 210.
2) vgl. S. Cotton, Jahresber. f. r. Ch. 1875, 390.
3) Ann. Ch. **181**, 53; N. Rep. Ph. 25, 610.

Die Verbindung, die aus der Lösung gleicher Mol. Cinchonidin und Phenol in verdünntem Alkohol sich ölig abscheidet, lässt sich nach O. Hesse[1]) aus starkem Alkohol krystallinisch in Prismen erhalten.

Dieses **Semiphenolcinchonidin,** $2C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot C^6H^6O$, ist ein unbeständiges Alkaloïd, das schon bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zerfällt. Verdünnte Säuren zersetzen dasselbe. — Auch ein **Sesquiphenolcinchonidin,** $2C^{20}H^{24}N^2O \cdot 3C^6H^6O$, lässt sich analog erhalten. Farblose, glasglänzende Krystalle. Wird durch Auflösen in Alkohol zersetzt. Mit SO^4H^2 entsteht die Verbindung, $2C^{20}H^{24}N^2O \cdot C^6H^6O \cdot SO^3 + 5H^2O$ (vgl. oben). — Conchinin, Cinchonin und Chinamin geben keine analoge Verbindung.

Schwefels. Chinin-Phenol. (S. Cotton[2])).

Chiningehalt von Cinchona Calisaya Ledgeriana und über Bestimmung der Alkaloïde in Chinarinden überhaupt. (J. C. Bernelot Moens[3]).)

Chinineisenchlorid[4]). Monokline Prismen $Fe^2Cl^6 \cdot 2(C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot 2HCl)$. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Lässt sich auf 100 bis 120° erhitzen. — Chininantimonchlorid. $SbCl^3 \cdot C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot HCl$, weisses, amorphes Pulver, in Wasser nicht ohne Zersetzung löslich; leicht löst es sich in verdünnter, schwieriger in conc. Salzsäure. Schmilzt bei 80°.

Fluorenscenzerscheinung bei einer Lösung von **Chinidin**-(Conchinin-)**Sulfat** in Chloroform. (Ed. Schaer[5]).)

Chlorchinidid. (Entgegnung von W. Zorn[6]) gegen die Bemerkungen Hesse's[7]). Z. hält die Existenz des Chlorchinidides aufrecht. Er analysirte das saure Chlorhydrat, $C^{20}H^{23}ClN^2O \cdot 2HCl$.

Bei **Oxydation** des **Cinchonin's** mit Salpetersäure entsteht nach H. Weidel[8]) ausser den früher beschriebenen Produkten[9]) eine Base, $C^{16}H^{18}N^2O^5$, die Fehling'sche Lösung reducirt, früher schon von Caventou und Wilm[10]) erhalten. Sie ist in Wasser löslich, krystallinisch. Das salzsaure Salz, $C^{16}H^{18}N^2O^5 \cdot HCl$, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, in Wasser äusserst löslich, in Alkohol unlöslich. Platinsalz, $C^{16}H^{18}N^2O^5 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4$, in Wasser schwer lösliche, prismatische Krystallkörner. Nitrat, $C^{16}H^{18}N^2O^5 \cdot NO^3H$, glänzend prismatische Krystalle, in Wasser leicht

1) Ann. Ch. **182,** 160.
2) Berl. Ber. **9,** 70. Vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 390.
3) Arch. Pharm. [3] **8,** 24 nach Haaxmans Tijdschr. voor wetenschap. Pharm. 1875.
4) vgl. pag. 384.
5) Berl. Ber. **9,** 1314.
6) J. pr. Ch. **14,** 279.
7) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 505.
8) Wien. Ber. **72,** II, 484.
9) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 492.
10) Ann. Ch. Ph. Suppl. **7,** 247.

löslich; wird bei 180° nicht von NO^3H verändert. Sulfat, $2(C^{16}H^{18}N^2O^5) \cdot SO^4H^2$, weisse, leicht in Wasser lösliche Nadeln.

Cinchonidin liefert mit NO^3H die gleichen Producte, wie Cinchonin.

Umwandlung der drei **Bromcinchonine** [1]) in die entsprechenden **Oxybasen** (A. Kopp [2])). — K. stellte das Monobromcinchonin, $C^{20}H^{23}BrN^2O$, Anderthalbfachbromcinchonin, $C^{40}H^{45}Br^3N^4O^2$ und Dibromcinchonin, $C^{20}H^{22}Br^2N^2O$ [3]) dar. Sie wurden (jedes für sich) mittelst alkoholischer Kalilösung in die Oxybasen übergeführt [4]). Die Reactionen dieser stimmten nicht mit Cinchonin und nicht mit Chinin.

Cinchonidin hat nach L. Fleury [5]) die Formel, $C^{18}H^{22}N^2O$.

Aricin und verwandte Körper. Nach O. Hesse [6]) sind Aricin, Cinchovatin und de Vrij's linksdrehendes Alkaloïd [7]) identisch mit Cinchonidin. Dagegen ist in Cuscochina wirklich ein besonderes Alkaloïd, das Cusconin enthalten. Dasselbe ist anscheinend dem Paricin und Chinamin verwandt. Auch D. Howard's Aricin [8]) stimmt im Verhalten zu SO^2H^2 mit Cusconin.

Weitere Alkaloïde.

Aconit-Alkaloïde. (C. R. A. Wright [9]).) Dem durch Ueberführung in ein Salz und Wiederabscheidung gereinigten krystallini-

---

1) Vgl. Laurent, Ann. chim. phys. [3], **24**, 302. Compt rend. **20**, 1588.
2) Arch. Pharm. [3] **9**, 34.
3) Vgl. H. Strecker, Ann. Ch. Ph. **123**, 379.
4) Es ist zu bemerken, dass die theoretischen Procentgehalte gänzlich falsch berechnet sind:

Kopp:	$C^{20}H^{24}N^2O^2$:	74,38 C.	7,43 H.	6,07 N.
	$C^{10}H^{48}N^4O^5$:	75,94	7,59	6,48
	$C^{20}H^{24}N^2O^3$:	70,58	7,05	6,07
In Wirklichkeit:	$C^{20}H^{24}N^2O^2$:	74,07	7,41	8,64
	$C^{40}H^{48}N^4O^5$:	72,29	7,23	8,43
	$C^{20}H^{24}N^2O^3$:	70,59	7,06	8,24

Die mitgetheilten Elementaranalysen, mit denen die Kopp'schen Procente stimmen (oder umgekehrt?), beweisen also nichts. — Auch eine andere Zahl ist falsch berechnet: Der gefundene Pt-Gehalt des »Dioxyc. Platinchlorids« ist 26,57%, nicht 26,27%! M.

5) Compt. rend. **82**, 268.
6) Ann. Ch. **181**, 58 und Berl. Ber. **9**, 742. Bezüglich der älteren Literatur sind die Abhandlungen zu vergleichen.
7) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 505.
8) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 392.
9) Ch. News. **34**, 222. Berl. Ber. **9**, 1803. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 394.

schen Aconitin kommt die Formel, $C^{33}H^{43}NO^{12}$ zu. Duquesnel's Acon. cryst. war wohl dieses Alkaloïd, noch etwas verunreinigt. — Die Wurzeln geben beim Ausziehen mit alkoholischer Salzsäure zuletzt sehr wenig Aconitin, dagegen amorphes, bitteres, nicht giftiges Picraconitin, $C^{31}H^{45}NO^{10}$. Gibt krystallinische Salze. — Eine andere, nach Duquesnel verarbeitete Portion gab kein Picraconitin, dagegen einen amorphen Körper, dessen Salze ebenfalls amorph sind. — Planta's $C^{30}H^{47}NO^{7}$, ebenso Hülsemann's Napellin, Acolyctin und Lycoctonin scheinen Gemenge gewesen zu sein. — Pseudoaconitin aus Aconitum ferox hat die Formel, $C^{36}H^{49}NO^{11}$.

Aethyltheobromin (Leonhard Philips [1]), aus Theobrominsilber und Jodäthyl, $C^{7}H^{7}(C^{2}H^{5})N^{4}O^{2}$. Prismatische Krystalle, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, löslich in Alkohol. Schwache Base, löst sich in Säuren, wird durch NH^{3} gefällt. Gibt mit HCl und HNO^{3} krystallisirsbare Verbindungen. Sublimirt unzersetzt; schmilzt über 270°. Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak die Caffeïnreaction. Silberniederschlag, $C^{7}H^{6}Ag(C^{2}H^{5})N^{4}O^{2}$.

Zum Nachweis des **Atropins** (F. Selmi [2]).

Das in der Atropa Belladonna enthaltene zweite Alkaloïd, das **Belladonnin**, bildet nach R. Buchheim [3]) eine gelbbraune, harzartige, zerreibliche Masse. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Weingeist und Chloroform, etwas weniger in Aether. Bildet mit Säuren Salze. Sulfat, harzähnlich. Bildet bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge Tropin und Belladonninsäure. — Benzoyltropin (aus Tropin und Benzoylchlorid) krystallinisch; bildet mit Säuren Salze. — B. spricht auch über Hyoscyamin. Sonst physiologische Versuche.

Zum gerichtlich-chemischen Nachweis von **Hyoscyamus niger, Datura Stramonium** und **Atropa Belladonna.** S. Wasilewsky [4]).

Bestimmung des **Caffeïns** im Thee. (W. Markownikoff [5]).)

Colchicin. Nachweisung freier Mineralsäuren durch Colchicin. (F. A. Flückiger [6]).)

Ditarinde. (J. Jobst und O. Hesse [7]).)

Elaterin. Darstellung und Eigenschaften. (F. B. Power [8]).)

---

1) Berl. Ber. **9**, 1308.
2) Aus Atti della R. Accad. dei Lincei in Gaz. ch. it. **6**, 153. Ausz. Berl. Ber. **9**, 347.
3) N. Rep. Ph. **25**, 344.
4) Pharm. Z. Russl. **15**, 641.
5) Berl. Ber. **9**, 1312.
6) N. Rep. Ph. **25**, 18.
7) N. Rep. Ph. **25**, 76. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 394.
8) Arch. Pharm. [3] **8**, 377 aus American Journ. of Pharmacy (**47**) [4] **5**, 1.

Emetin. (A. Glénard [1].) Darstellung aus Ipecacuanha-Zusammensetzung, $C^{30}H^{22}NO^4$. Krystallinisches Chlorhydrat, $C^{30}H^{22}NO^4HCl$.

Aus der Rinde von **Erythrophloeum guinense** haben N. Gallois und E. Hardy [2]) ein Alkaloïd isolirt, das **Erythrophloein**. Amorph bis mikrokrystallinisch, durchscheinend, löslich in Wasser, Alkohol, Amylalkohol, Essigäther; wenig löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Bildet mit Säuren Salze. Chlorhydrat, krystallinisch, durch KOH oder NH^3 gefällt. Platindoppelsalz, krystallinisch. Folgen die Reactionen. Herzgift; reizt zum Niesen. — Scheint auch in der Rinde von Erythrophloeum couminga enthalten zu sein.

In der Wurzel von **Gelsemium sempervirens Gray** ist nach Fr. L. Sonnenschein und Ch. Robbins [3]) neben **Aesculin** (Wormsley's Gelseninsäure) ein amorphes Alkaloïd, das **Gelsemin**, $C^{11}H^{19}NO^2$, enthalten. Es schmilzt unter 100°; ist in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und Chloroform. Bezüglich des weiteren Verhaltens ist auf die Abhandlung selbst zu verweisen. — Salzs. Salz, $(C^{11}H^{19}NO^2)^2 \cdot HCl$, amorph. Platinverbindung, $[(C^{11}H^{19}NO^2)^2HCl]^2 \cdot PtCl^4$, amorph. Auch ein krystallinisches Platinsalz scheint zu existiren.

Jervin ist nach Ch. Bullock [4]) das einzige Alkaloïd der Wurzel von **Veratrum viride.** Veratroidin ist ein Gemenge desselben mit Harz. — Es krystallisirt in weissen Prismen vom Schmp. 193 bis 195°, löst sich nicht in Aether und wird durch Alkalien gefällt; in heissem Weingeist löslich. Darstellung aus dem Nitrat.

Alkaloïd aus verschimmeltem **Maismehl.** (T. Brugnatelli und E. Zenoni [5]).) Weisse, amorphe Substanz, unlöslich in Wasser, leicht und mit alkalischer Reaction löslich in Alkohol. Die schwefelsaure Lösung gibt mit oxydirenden Agentien eine blauviolette Färbung, wie Strychnin. — Bemerkungen zu den physiologischen Wirkungen und der Bildung dieses Productes vom ursprünglichen Entdecker C. Lombroso [6]).

Mutterkorn, wirksamer Bestandtheil. (Buchheim [7])).

Nicotinalaun. (W. Kirchmann [8]).) K. erhielt, als Er eine

1) Ann. chim. phys. [5], **8,** 233.
2) Bull. soc. chim. **26,** 39.
3) Berl. Ber. **9,** 1182.
4) N. Rep. Ph. **25**, 571 aus Pharm. Centralh. 1876, Nr. 26. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 396.
5) Gaz. ch. it. **6,** 240. Ausz. Berl. Ber. **9,** 1437.
6) Gaz. ch. it. **6,** 407. Ausz. Berl. Ber. **9,** 1692. C.Bl. 1876, 423. Erklärung hiezu von T. Brugnatelli, Gaz. ch. it. **6,** 538.
7) N. Rep. Ph. **25,** 426. Vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1875, 396.
8) Arch. Pharm. [3] **9,** 209.

saure schwefelsaure Nicotinlösung mit Thonerde-Hydrat sättigte, octaëdrische Krystalle.

Der wirksame Bestandtheil des **indischen Hanfes** und des **Haschisch** ist (nach Preobraschensky [1]) Nicotin.

Pilocarpin. E. Hardy's [2]) Pilocarpin ist eine farblose, klebrige Masse, in Wasser und Alkohol löslich. Gibt mit Säuren zum Theil krystallinische Salze. — Ausserdem geben die Blätter ein den Isotherebenthenen nahestehendes Oel, das Pilocarpen, $C^{10}H^{16}$. Sdp. 178°. Drehung: $\alpha_D = +1{,}21$. Gibt ein krystallinisches Chlorhydrat, $C^{10}H^{16} \cdot 2HCl$ (Schmp. 49,5°) und ein flüssiges ebenfalls $C^{10}H^{16} \cdot 2HCl$.

Das wirksame Princip des Jaborandi Pilocarpin will auch A. H. Gerrard [3]) dargestellt haben. — Nach Ch. T. Kingzett [4]) hat das Alkaloïd aus Jaborandi die Formel, $C^{23}H^{34}N^4O^4 \cdot 4H^2O$; das Platinsalz ist dagegen $C^{23}H^{35}N^4O^4 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4$. (Sic!)

Piperin und Verwandte. Nach R. Buchheim [5]) ist im Pfeffer ausser dem **Piperin** noch das **Chavicin** enthalten (früher als scharfes Pfefferharz bezeichnet). Unkrystallisirbar, leichter löslich, als Piperin, in Weingeist, Aether, Petroleumäther. Bildet mit Säuren keine Salze. Geschmack, wie der des Piperins, nur noch schärfer brennend. Gibt beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung Piperidin und Chavidinsäure. Letztere ist unkrystallisirbar, leicht löslich in Weingeist; wird durch $K^2Cr^2O^7$ und SO^2H^2 nicht oxydirt. — Ein ähnlicher Stoff von äusserst scharfem Geschmack, das **Pyrethin** ist in der Bertramswurzel, Radix pyrethri, enthalten. Talgähnliche, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse, die schon bei Körperwärme schmilzt. Gibt mit alkoholischem KOH Piperidin und Pyrethrinsäure. — Pyrethin scheint auch in der Parakresse, Herba spilanthis, enthalten zu sein.

Ueber den Alkaloïdgehalt des **Schöllkrauts.** E. Masing [6]).

Taxin, das giftige Alkaloïd der Blätter und Samen von **Taxus baccata L.,** ist nach W. Marmé [7]) ein weisses, krystallinisches Pulver, geruchlos, sehr bitter, kaum in reinem, ziemlich leicht in säurehaltigem Wasser löslich, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, nicht in Petroleumäther löslich. Färbt conc. H^2SO^4

1) Pharm. Z. Russl. **15**, 705. Mitgetheilt von A. Peltz. Berl. Ber. **9**, 1024.
2) N. Rep. Ph. **25**, 110, nach Bull. soc. chim. **24**, 497. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 395.
3) Arch. Pharm. [3] **8**, 273 aus The Pharmacist, Chicago, Juni 1875.
4) Ch. Soc. J. 1876, **2**, 367. Monit. scient. [3], **6**, 1290.
5) N. Rep. Ph. **25**, 335.
6) Arch. Pharm. [3], **8**, 224.
7) Pharm. Z. Russl. **15**, 202. C.Bl. 1876, 166.

roth. Gibt Niederschläge mit Jod- und Gerbsäurelösung, nicht mit $PtCl^4$. Es ist stickstoffhaltig und schmilzt bei 80°. Bezüglich des Uebrigen ist die Abhandlung zu vergleichen.

Veratrin. (E. Schmidt und Rud. Köppen [1].) Das krystallisirte Veratrin (Schmp. 205°) ist $C^{32}H^{50}NO^9$. Golddoppelsalz, $C^{32}H^{50}NO^9 \cdot HCl \cdot AuCl^3$. Platindoppelsalz, $(C^{32}H^{50}NO^9 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$, wenig krystallinisch. Quecksilberdoppelsalz, $C^{32}H^{50}NO^9 \cdot HCl \cdot HgCl^2$, weisser, krystallinischer Niederschlag. Pikrinsäure fällt einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Sulfat, $(C^{32}H^{50}NO^9)^2 \cdot SO^4H^2$, salzsaures Salz, $C^{32}H^{50}NO^9 \cdot HCl$; beide nicht krystallinisch. — Das harzartige, amorphe Veratrin und das aus den beiden andern entstehende lösliche Veratrin sind mit dem krystallinischen isomer. Dieselbe Zusammensetzung hatte auch das käufliche Veratrin (untersucht 6 Präparate von verschiedenen Quellen); dieselben enthielten höchstens Spuren von Sabadillin und Sabatrin.

E. Masing [2]), quantitative Bestimmung von **Veratrin, Sabadillin, Sabatrin und Physostigmin** (mittelst Kaliumquecksilberjodid).

Neutrale Verbindungen.

Alantcampher. Helenin. (J. Kallen [3].) Die durch Ausziehen der Alantwurzel mit Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser erhaltene Krystallmasse enthält ausser Helenin noch **Alantol** und **Alantsäure-Anhydrid.** Beide lassen sich durch Destillation der Alantwurzel mit Wasserdämpfen erhalten. — Das Alantol, $C^{10}H^{16}O$, ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, von aromatischem Geschmack und pfeffermünzähnlichem Geruch; siedet bei ca. 200°. Gibt mit P^2S^5 einen bei etwa 175° siedenden Kohlenwasserstoff, $C^{10}H^{14}$, der bei Oxydation Terephtalsäure liefert. — Das Alantsäure-Anhydrid, $C^{15}H^{20}O^2$, bildet farblose, prismatische Nadeln von schwachem Geruch und Geschmack. Schmp. 66°. In Wasser wenig, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich. Siedet bei 275° unter theilweiser Zersetzung, sublimirt bei gelindem Erwärmen. Die Alantsäure, $C^{15}H^{22}O^3$, aus dem Kaliumsalz abgeschieden, krystallisirt in feinen Nadeln, in kaltem Wasser wenig, in kochendem leichter, in Alkohol sehr leicht löslich. Schmilzt bei 90 bis 91° unter Uebergang ins Anhydrid. Kaliumsalz in kleinen

1) Berl. Ber. 9, 1115.
2) Arch. Pharm. [3], 9, 310.
3) Berl. Ber. 9, 154. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 441; 512.

Nadeln, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich. Zieht CO^2 an unter Abscheidung von Anhydrid. Ammonsalz, sehr unbeständig. Silbersalz, kleine, silberglänzende Schuppen, $C^{15}H^{21}O^3Ag$. Bariumsalz: Warzen, in Wasser leicht löslich. — Leitet man in eine alkoholische Lösung von Alantsäure Chlorwasserstoff, so entsteht neben wenig Aethyläther eine Säure $C^{15}H^{21}ClO^2$. Farblose, rhombische Tafeln; schmelzen bei 140° unter Entwicklung von Salzsäure. KOH bildet daraus eine neue Säure, ein weisses Pulver, Dialantsäure. Sie bildet 2 Reihen Salze. Das neutrale Kaliumsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, in Wasser ziemlich löslich. Wird durch viel Wasser zersetzt. Silbersalz, weisser flockiger Niederschlag, $C^{30}H^{40}O^5Ag^2$. — Alantamid, $C^{14}H^{20}(OH) \cdot CONH^2$, erhält man durch Einleiten von NH^3 in eine alkoholische Lösung des Anhydrids. Federartig gruppirte Krystalle. In Alkohol schwer löslich. Schmilzt bei ca. 210° unter Zersetzung. Salzs. Salz, $(C^{15}H^{23}NO^2)^2 \cdot HCl$. Platinsalz, $((C^{15}H^{23}NO^2)^2 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$.

E. Schmidt [1]) gibt dem **Aloïn** der Barbadoes-Aloë [2]) jetzt die Formel, $C^{16}H^{18}O^7$. Das Tribromaloïn, jetzt $C^{16}H^{15}Br^3O^7 + 3H^2O$, schmilzt bei 190 bis 191°. Bezüglich der Einwirkung von NO^3H bestätigt S. die Angaben Tilden's, wonach entstehen: Chrysamminsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure.

Tilden [3]) hält auf Grund neuerer Versuche über Barbaloïn, Zanaloïn, Socaloïn und Nataloïn (aus Barbadoes-, Zanzibar-, Soccotrina- und Natal-Aloë), Barbaloïn und Zanaloïn für isomer (in wasserfreiem Zustande). Beide geben mit NO^3H Chrysamminsäure. Socaloïn ist wahrscheinlich mit dem Zanaloïn identisch; dagegen unterscheidet sich Nataloïn von allen wesentlich dadurch, dass es keine Chrysamminsäure liefert.

Dem **Betulin** kommt (nach A. Hausmann [4])) die Formel $C^{36}H^{60}O^3$ zu und der Schmp. 251° (corr. 258°). Es ist ein in farblosen dünnen Nadeln krystallisirender Körper, der unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist. — Beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid entsteht das Betulindiacetat, $C^{40}H^{64}O^5$. Krystallisirt in farblosen, dünnen Prismen, schmilzt bei 217° (corr. 223°), ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol und kaltem Aether. Warmer Aether und Benzol

---

1) Arch. Pharm. [3] **8**, 496. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 398.

2) In Uebereinstimmung mit Tilden vgl. l. c. pag. 501.

3) Arch. Pharm. [3] **8**, 558 nach The Pharm. Journ. and Transact. [3] Nr. 272. Sept. 1875, p. 209.

4) Inaug. Diss. Göttingen 1876. Ann. Ch. **182**, 368.

lösen es leicht. — Bei schwacher Oxydation (mit Chromsäure-Anhydrid) entsteht die 3basische Betulinsäure, $C^{36}H^{54}O^{6}$. Diese Säure, sowie ihr Bleisalz, $(C^{36}H^{51}O^{6})^{2}Pb^{3}$, sind amorphe Körper. Schmp. der Säure 195° (corr. 200°). — Bei heftiger Oxydation (mit $NO^{3}H$ von 1,51 spec. Gew.) entsteht die 4basische Betulinamarsäure, $C^{36}H^{52}O^{16}$, Schmp. 181° (corr. 185°); bei 110° erhält man daraus ein Anhydrid, $C^{36}H^{48}O^{14}$. Einige Salze enthalten 4 Mol. Wasser weniger, als der Formel der Säure entsprechen würde, sie müssen wahrscheinlich von einer anhydrischen Betulinamarsäure abgeleitet werden. Alle hierher gehörigen Verbindungen sind amorph. Es wurden dargestellt: $C^{36}H^{48}O^{16}Ca^{2}$, $C^{36}H^{48}O^{16}Pb^{2}$, $C^{36}H^{48}O^{16}Cu^{2}$ und $C^{36}H^{40}O^{12}Pb^{2}$, $C^{36}H^{40}O^{12}K^{4}$, $C^{36}H^{40}O^{4}Ba^{2}$, $C^{36}H^{40}O^{4}Ca^{2}$. Auch ein Aethyläther, $C^{44}H^{64}O^{14}$, Schmp. 117° (corr. 119°) wurde dargestellt. — Bei trockner Destillation entsteht ein flockiger Körper, wahrscheinlich ein Anhydrid, $C^{36}H^{40}O$.

Das Betulin hat Wileschinsky [1]) krystallisirt erhalten. Es schmilzt bei 247° und hat über $SO^{4}H^{2}$ getrocknet die Zusammensetzung $C^{40}H^{70}O^{3}$; bei 120° getr. $C^{20}H^{34}O$. Bei der trocknen Destillation desselben entstehen Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$.

Cotoïn. (J. Jobst [2]).) Ist der krystallinische Bestandtheil der Coto-Rinde (China Coto). Gelblichweisse leichte Krystalle (quadratische Prismen), von beissendem Geschmack, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwieriger in Benzol und Petroläther. Schmp. 124°. Ist vielleicht $C^{21}H^{20}O^{6}$. Löst sich in Alkalien, wird durch Säuren gefällt. Bleiverbindung, $C^{21}H^{20}O^{6} \cdot 2PbO^{2}H^{2}$. Conc. $NO^{3}H$ löst blutroth. Wirkt reducirend. — Aus einer andern Rinde [3]) konnte nur Paracotoïn erhalten werden (neben andern krystallisirbaren Körpern). Gelbe, krystallinische Blättchen, schwieriger löslich; gibt keine Reaction mit $NO^{3}H$; schmeckt nicht beissend.

Im Milchsaft von **Cynanchum acutum L.** ist nach A. Butlerow [4]) ausser einem (nicht giftigen) flüchtigen Alkaloïd noch ein in Nadeln krystallisirender Körper, das **Cynanchol**, $C^{15}H^{24}O$, enthalten. (Bezüglich des Näheren vgl. die Abhandlung.) O. Hesse [5]) glaubt das Cyanchol als ein Gemenge von Echicerin und Echitin [6]) ansprechen zu dürfen.

1) Berl. Ber. **9**, 1442.
2) N. Rep. Ph. **25**, 23. Wittstein hatte (Arch. Pharm. [3] **4**, 213) in der Rinde entdeckt: ein ätherisches Oel, ein flüchtiges, dem Propylamin oder Trimethylamin ähnliches Alkaloïd, ein Weichharz, ein Hartharz.
3) Berl. Ber. **9**, 1633.
4) Ann. Ch. Pharm. **180**, 349.
5) Ann. Ch. Pharm. **182**, 163. N. Rep. Ph. **25**, 614.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 394.

Kosin. (Buchheim [1]).)

Ueber das **Ostruthin** berichtet E. v. Gorup-Besanez [2]) Näheres. Das nach einer etwas modificirten Methode dargestellte reine Ostruthin krystallisirt triklin. Es hat die Zusammensetzung, $C^{14}H^{17}O^{2}$. — Mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bildet es krystallinische Verbindungen: $C^{14}H^{17}O^{2} \cdot HCl$ und $C^{14}H^{17}O^{2} \cdot HBr$. Essigsäure-Anhydrid liefert Monacetylostruthin, $C^{14}H^{16}(C^{2}H^{3}O)O^{2}$. Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 78°. — Bei Einwirkung von schmelzendem KOH entstehen Resorcin, Essigsäure und Buttersäure. — Bei Behandlung von Ostruthin mit verdünnter Salpetersäure entsteht Trinitroresorcin (Stryphninsäure; Schmp. 173,5°; der Schmp. der reinen Säure liegt nach Versuchen von Borchers bei 176°). Bei Einwirkung von Chlor findet Reaction statt; Brom liefert Tribrom- und Tetrabromostruthin.

D. Vitali [3]). Nachweis des **Pikrotoxins** im Bier. (Ausschütteln mit Amylalkohol).)

Dem **Pikrotoxin** (Schmp. 199 bis 200°) geben E. Paternò und A. Oglialoro [4]) die Formel, $C^{9}H^{10}O^{4}$. — Bei Einwirkung von Brom erhielten sie ein Bromproduct mit 21,39 % Brom; beim Kochen mit Alkohol liefert dieses eine bromfreie, in Nadeln krystallisirende Substanz, die sich erst gegen 250° zersetzt. — Wird die ätherische Lösung von Pikrotoxin mit Salzsäuregas behandelt, so scheidet sich ein in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches krystallinisches Product, $C^{27}H^{28}O^{11}$, das Pikrotoxid, das erst oberhalb 310° schmilzt, ab. Dasselbe entsteht auch bei Einwirkung von Acetylchlorid.

Saffrol (A. Arzruni [5])). Krystallbeschreibung.

Farbstoffe.

Verhalten einer Reihe von **organischen Farben** und **Farbstoffen** zu Reagentien. (G. Scurati-Manzoni [6])) Reactions-Tabellen.

G. Pellagri [7]) empfiehlt neuerdings das **Phyllocyanin** (z. B. den Farbstoffauszug der Veilchen, Iris und violetten Verbenen) als

1) N. Rep. Ph. **25**, 423.
2) Ann. Ch. **183**, 321. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 516.
3) Gaz. ch. it. **6**, 466. Ausz. Berl. Ber. **10**, 83.
4) Gaz. ch. it. **6**, 531. Ausz. Berl. Ber. **10**, 83.
5) Pogg. Ann. **158**, 244. N. Rep. Ph. **25**, 615.
6) Gaz. ch. it. **6**, 268. 318.
7) Gaz. ch. it. **6**, 35. Ausz. Berl. Ber. **9**, 344.

ausgezeichnetes Reagens zur Prüfung der Acidität. Es geht mit Säuren sofort in Roth über; es lässt sich nur in schwach (schwefel-) saurer Lösung aufbewahren.

Ueber das **Chlorophyll**, den **Blumenfarbstoff** und deren Beziehungen zum **Blutfarbstoff**. (L. Liebermann [1]).

G. Briosi [2]). Thätigkeit des **Chlorophylls** in den **Reben**.

Chlorophyll der Coniferen-Finsterkeimlinge. (R. Sachsse [3]).

Xanthophyll. (R. Sachsse [4])).

Das **Angolaholz.** (Barwood, Rothholz aus Angola) gibt nach Anderson [5]) an Aether und Alkohol eine krystallinische Verbindung ab, das Baphnin, $C^{24}H^{20}O^{8}$. Aus der alkoholischen Lösung dieser Verbindung fällt Bleiacetat baphinsaures Blei, während Baphnitin, $C^{24}H^{24}O^{6}$, in Lösung bleibt. Gleiche Spaltung wird durch Alkalien bewirkt. Aus dem Bleisalz wird die Baphinsäure, $C^{24}H^{22}O^{10}$ erhalten. — Eine weitere Verbindung Baphiniton, $C^{24}H^{26}O^{6}$, gibt ein Bromderivat, $C^{24}H^{23}Br^{3}O^{6}$.

Schillerstoff von **Atropa Belladonna**. (R. Fassbender [6]).)

Brasilin bildet, nach C. Liebermann und O. Burg [7]), bernsteingelbe, anscheinend rhombische Krystalle oder weisse, seidenglänzende Nadeln. Erstere sind $C^{16}H^{14}O^{5} \cdot H^{2}O$ (sie geben bei 130° ihr Wasser ab), letztere sind $C^{16}H^{14}O^{5} \cdot 1\frac{1}{2}H^{2}O$ (bei 100° $C^{16}H^{14}O^{5} \cdot H^{2}O$, bei 125 bei 130° wasserfrei). — Essigsäure-Anhydrid führt in Tetracetbrasilin, $C^{16}H^{10}(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{5}$ über. Krystallisirt aus Alkohol in weissen, atlasglänzenden Nadeln, Schmp. 149 bis 151°. — Brasilinblei, aus wässriger Lösung durch Bleizucker, kleine Nadeln, $C^{16}H^{12}PbO^{5} \cdot H^{2}O$, die sich rosa färben. — Eine Lösung von Brasilin färbt sich auf Zusatz von Alkali an der Luft kirschroth; es entsteht ein Salz des Brasileïns. Das durch Säuren gefällte Brasileïn ist amorph, rothviolett mit Goldglanz (nach dem Trocknen). Hat bei 130° getrocknet die Zusammensetzung $C^{16}H^{12}O^{5}$ [8]). Kann auch durch Einwirkung von Jodlösung auf Brasilin krystallinisch in grauen, silbergländen, rhombischen Blättchen erhalten werden [9]). — Chlor- und Bromwasser fällen Brasilinlösungen hellgelb; der Niederschlag wird jedoch alsbald dunkelgelb. Die

1) Wien. Ber. **72**, II, 599.
2) Gaz. ch. it. **6**, 457.
3) C.Bl. 1876, 600 aus Sitzungsber. d. Naturf. Gesellsch. z. Leipz. 1876, 36.
4) C.Bl. 1876, 599 aus Sitzungsber. d. Naturf. Gesellsch. z. Leip. 1876, 36.
5) Ch. News **34**, 222. Berl. Ber. **9**, 1803.
6) Berl. Ber. **9**, 1357.
7) Berl. Ber. **9**, 1883.
8) Vgl. dagegen R. Benedikt, Jahresb. f. r. Ch. 1875, 397.
9) Analog gibt Hexaoxydiphenyl einen in Wasser und Alkohol unlöslichen, in mikroskopischen, blauen Nadeln krystallisirten Farbstoff, das Tetraoxydiphenochinon $C^{12}H^{8}O^{6}$.

Niederschläge sind vielleicht $C^{16}H^{12}Cl^{2}O^{5}$ und $C^{16}H^{12}Br^{2}O^{5}$, Bichlor- und Bibrombrasilin.

Ueber **Caryophyllinenroth** und verwandte Farbstoffe. (H. Bischoff [1]).)

Coleïn. A. H. Church [2]) hat den rothen Farbstoff von Coleus Verschafellii isolirt. Er hat die Zusammensetzung $C^{10}H^{10}O^{5}$; das indigoblaue Bleisalz ist $C^{20}H^{18}PbO^{10}$. Das Coleïn ist unlöslich in Aether, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Die Lösung ist zuerst carmoisinroth, bleicht aber rasch; beim Verdunsten oder auf Zusatz von Säuren tritt die Färbung wieder ein. Ammoniak führt in Purpur, Violett, Indigo, Chromgrün und zuletzt in Graugelb über. Zinnchlorid fällt die alkoholische Lösung violett.

Eupitton, von Grätzel erhaltener Farbstoff aus Buchenholztheer dessen Salze Reichenbach [3]) als **Pittakal** beschrieben haben dürfte, hat C. Liebermann [4]) etwas näher untersucht. Orangefarbige Nadeln, in Alkohol und Essigsäure leicht mit brauner Farbe löslich; Alkalien lösen purpurn, Ammoniak blau, durch CO^{2}-anziehung werden blaue Salze gefällt. Ca-, Ba-, Mg- und Sn-salze fällen blaue, oft goldglänzende Niederschläge. Salzsäure löst roth; ebenso conc. $SO^{4}H^{2}$, doch geht die Lösung beim Erwärmen in Königsblau über. — Durch Mineral-Säuren wird der Farbstoff tief dunkel und goldglänzend; beim Erwärmen wird er zum Theil wieder zurückgebildet.

Entfärbung von **Indigolösung** und andern **Farbstoffen** durch **Schwefel**verbindungen (hydroschweflige Säure, Wasserstoffsupersulfid). (E. Schaer [5]).) Die bleichende Wirkung dieser Substanzen ist offenbar nicht auf Reduction des Indigblaus zu Indigweiss zurückzuführen, sondern auf Bildung von sog. molecularen Verbindungen. Die Verbindung mit $SO^{2}H^{2}$ wird durch $H^{2}S$, die Verbindung mit $H^{2}S^{2}$ durch SO^{2} zerstört unter Wiederherstellung der ursprünglichen blauen Farbe.

Lakmusfarbstoff. (V. Wartha [6]).) Im käuflichen Lakmus ist Indigo enthalten. Behandelt man käuflichen Lakmus mit Weingeist, so erhält man eine trübe blauviolette Flüssigkeit, aus der sich beim Kochen Indigo absetzt, während ein grün oder roth fluorescirender Farbstoff in Lösung bleibt. Zieht man nun den Lakmus mit kaltem Wasser aus, verdampft die Lösung und extrahirt mit essigsäurehaltigem Alkohol, so geht ein scharlachrother Farbstoff in Lösung, der durch NH^{3} purpurroth gefärbt wird. Der nach Entfer-

---

1) Inaug.-Dissert. Tübingen 1876.
2) Ch. News. **34**, 256.
3) Berzelius, Jahresb. **14**, 358.
4) Berl. Ber. **9**, 334.
5) Berl. Ber. **9**, 340.
6) Berl. Ber. **9**, 217.

nung der Essigsäure zurückbleibende rothbraune Lakmusfarbstoff ist nun äusserst empfindlich.

Mahonia. (Lailler [1].) Bemerkung betreffend die Priorität bezüglich des Farbstoffs.

Farbstoff aus **Musa Fehii.** (B. C. Niederstedt [2].)

Ueber eine färbende Eigenschaft der **Viridinsäure.** (C. O. Cech [3].)

Aetherische Oele, Harze.

Elemiharz [4]. E. Buri [5]) berichtet über das **Amyrin,** den vorwiegenden Bestandtheil der Drogue. Es bildet mikroskopische Prismen oder Nadeln, Schmp. 177°. Formel: $C^{25}H^{42}O$. Lässt sich unzersetzt sublimiren. Acetylderivat: $C^{25}H^{41}{_}OC^{2}H^{3}O$. Bromproduct: $C^{40}H^{68}Br^{8}O$ oder $C^{40}H^{65}Br^{3}O$ (sic!!). Auch das Verhalten bei der trockenen Destillation und gegen $NO^{3}H$ wird erwähnt.

P. A. Hartsen [6]. Untersuchungen über **Eucalyptus globulus.** (Mit Bemerkungen über das Wesen der Harze.)

Guajakharz. Ueber die sogenannte Resina Guajaci Peruviana aromatica. (A. Kopp [7].) Liefert bei Destillation mit Wasser ein gelbes ätherisches Oel von inconstantem Siedepunkt, dem Sauerstoff sogar nach der Destillation über Natrium noch hartnäckig anhaftet. Es scheint einen rechts und einen linksdrehenden Antheil zu enthalten. Das über Na destillirte Oel gibt mit trocknem Salzsäuregas eine feste, in rechtwinkligen Prismen krystallisirende Verbindung vom Schmp. 77°. — Beim Schmelzen mit Aetzkali scheint das Harz Protocatechusäure zu liefern. — Salpetersäure scheint eine Nitroverbindung zu bilden. — Bei der trocknen Destillation entstehen Oele von unconstantem Siedepunkt, worunter ein tief dunkelblaues Oel (255 bis 270°; nach der Rectification 285 bis 290°), vielleicht $C^{20}H^{30}O$, das durch Natrium entfärbt wird und hiebei einen strark lichtbrechenden flüssigen Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{30}$ liefert.

Ueber das ätherische Oel von **Ledum palustre.** (N. Iwanow [8].)

Das ätherische Oel von **Oreodaphne Californica** Nees, Lauraceae, untersuchte Heamy [9]. Es ist strohfarbig, klar, mit

1) Compt. rend. **82,** 774. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 397.
2) Dingl. pol. J. **219,** 165.
3) Wien. Ber. **78,** II. 81. Berl. Ber. **9,** 278.
4) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 402.
5) N. Rep. Ph. **25,** 193.
6) Berl. Ber. **9,** 314.
7) Arch. Pharm. [3] **9,** 193.
8) Pharm. Z. Russl. **15,** 577.
9) Arch. Pharm. [3] **8,** 280 aus American Journ. of Pharmacy (**47**) [4] **5,** 105.

stechend aromatischem Geruch. Der daraus isolirte Kohlenwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch; Sdp. 175°. Spec. Gew. 0,894 bei 15,5°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in etwa 5 Vol. Alkohol von 95 %, — Der oxydirte Antheil des rohen Oeles, das **Oreodaphnol** geht zwischen 175 bis 210° über; ölige strohgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 210°, von stechendem durchdringendem Geruch; spec. Gew. 0,960. Mit Metaphosphorsäure im Wasserstoffstrom destillirt, liefert es **Oreodaphnen**, strohgelb, von stechendem, terpentinartigem Geruch. Sdp. 204°; spec. Gew. 0,934. Löslich in etwa 4 Th. Alkohol von 95 %. — Das rohe Oel enthält 1/3 Kohlenwasserstoff, 2/3 Oreodaphnol.

Der **Tolubalsam** enthält nach E. Burse[1]) ausser Harz sowohl Benzoësäure- und Zimmtsäurebenzyläther, als auch Zimmtsäure und Benzoësäure.

Weihrauchharz. Das Weihrauchharz (Conimaharz oder Hyawagummi vom Weihrauchbaum, Icica heptaphylla Aubl.) enthält nach J. Stenhouse und Ch. E. Groves[2]) ein flüchtiges Oel, ein krystall- und ein nicht krystallisirbares Harz. — Das Oel, Conimen, C^5H^8 (wohl $C^{15}H^{24}$), lässt sich mit Wasserdämpfen übertreiben. Es hat aromatischen Geruch, siedet bei 264° und wird von SO^4H^2 polymerisirt. — Das krystallinische Harz, Icacin genannt, bildet Nadeln $C^{46}H^{76}O$ vom Schmp. 175°; es löst sich wenig in siedem Alkohol.

Anhang.

Das **fette Oel** der Samen des **chinesischen Oelbaumes** (Elaeococca vernicia) erleidet nach S. Cloëz[3]) am Lichte eigenthümliche Veränderung. Wird es in einer zugeschmolzenen Glasröhre (um Luftzutritt zu verhindern) den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt so wird es allmählig fest und während es im Dunkeln aufbewahrt selbst unter 0° noch flüssig ist, erhöht sich der Schmelzpunkt der erstarrten Substanz allmählig auf 32°. Es sind hauptsächlich die brechbareren Strahlen, welche diese Veränderung bewirken. Die erstarrte Masse ist vollkommen neutral; sie enthält keine fette Säure und gibt an Wasser kein Glycerin ab. Durch alkoholische Kalilauge verseift gibt sie sich als das Glycerid mehrerer fester, fetter Säuren zu erkennen, aus deren Gemenge sich durch Krystallisation aus Alkohol (0,85 spec.

1) Berl. Ber. **9**, 830.
2) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 175. R. Soc. Proc. **25**, 60. Ann. Ch. Ph. **180**, 253. N. Rep. Ph. **25**, 366.
3) Compt. rend. **82**, 501; **83**, 943; siehe auch Jahresb. f. r. Ch. 1875, 403.

Gew.) eine bei 72° schmelzende fette Säure isoliren lässt. die S. Cloëz Stearolsäure später Elaeostearinsäure nennt. Dieselbe enthält 74,3 % C, 11,16 % H und 14,54 % O (Differenz). S. C. gibt ihr die Formel $C^{17}H^{30}O^{2}$. Im Vacuum lässt sich die Säure unzersetzt destilliren; bei gewöhnlichem Druck lässt sie einen kohligen Rückstand, während eine, noch nicht näher untersuchte, flüssige Substanz überdestillirt.

Erhitzt man das flüssige Oel bei Ausschluss der Luft mit seinem doppelten Gewicht alkoholischen Kalis so wird es verseift. Durch Zersetzung der gebildeten Seife mittelst Phosphorsäure erhält man einerseits Glycerin, andererseits ein Gemenge einer festen mit einer flüssigen Säure. Sehr unvollständig lassen sich diese beiden Säuren durch Pressen des Gemisches zwischen Fliesspapier trennen. Die feste Säure kann dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden, während die flüssige Säure nur schwierig rein zu erhalten ist. Die feste Säure, welche S. Cloëz zuerst Margarolsäure, später Elaeomargarinsäure nennt, hat die Formel $C^{17}H^{30}O^{2}$; sie krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 48°, ist unlöslich im Wasser, sehr löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, flüssigen Kohlenwasserstoffen und in Alkohol; sie absorbirt sehr rasch Sauerstoff aus der Luft [1]) (100 Thle. Säure nehmen 8,5 Thle. Sauerstoff auf) und verwandelt sich in eine weiche, durchsichtige Masse, welche mit der Zeit erhärtet. Am Lichte geht sie in die isomere Elaeostearinsäure über. Exponirt man eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Elaeomargarinsäure dem Lichte, so scheiden sich sehr bald prachtvolle, tafelförmige Krystalle, der in Alkohol schwerer löslichen Elaeostearinsäure aus. Das Kaliumsalz der Elaeomargarinsäure erhält man am besten durch Kochen des flüssigen Elaeococcaöls mit alkoholischem Kali und Erkaltenlassen der Lösung, wobei es sich krystallisirt ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein gewonnen. Es hat die Formel $C^{17}H^{29}KO^{2}$. Die concentrirte wässerige Lösung des Kaliumsalzes scheidet auf Zusatz von viel Wasser ein saures Kaliumsalz in Form perlmutterglänzender Blättchen ab. Barium-, Silber- und Bleisalz werden durch Fällung aus dem Kaliumsalz bereitet. Das Bleisalz ist unlöslich in Aether. Die obenerwähnte, flüssige Säure, nennt S. C. Elaeolsäure; sie ist am leichtesten rein zu erhalten durch Zersetzung ihres Calciumsalzes mit Salzsäure. Man sättigt die rohe, aus dem Presspapier durch Aether extrahirte Säure mit Kalk, wäscht ihr Calciumsalz mit Aether und zersetzt dieses durch

---

1) Eine der Luft exponirt gewesene Säure hatte S. Cl. zuerst zur Analyse genommen und desshalb für dieselbe die später als unrichtig erkannte Formel $C^{17}H^{30}O^{3}$ aufgestellt.

Salzsäure. Sie ist isomer mit den beiden beschriebenen Säuren. Ihr Bleisalz ist löslich in Aether. Am Lichte bleibt sie ebenso unverändert wie ihre alkoholische Lösung. — Versuche aus den beschriebenen Säuren nach Berthelot's Verfahren die Glyceride zu erzeugen gaben keine Resultate. Die erhaltenen Producte waren flüssig und lieferten beim Verseifen nicht wieder die ursprünglichen Säuren. Diese Versuche führten jedoch zu dem bemerkenswerthen Resultat, dass sowohl die Elaeomargarinsäure als auch die Elaeostearinsäure beim Erhitzen für sich auf 175 bis 180° während ca. 20 Stunden in Berührung mit Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure in Elaeolsäure übergehen. Die Umwandlung ist schon bei 125° theilweise eingetreten. Bei dieser Umwandlung tritt weder Wasser noch ein Kohlenwasserstoff auf. Aus seinen Untersuchungen zieht S. Cloëz den Schluss, dass das Elaeococoaöl eine Mischung von Oleïn mit Elaeomargarin ist, denn es liefert bei der Verseifung neben Glycerin Elaeomargarinsäure und Oelsäure. Bei der Belichtung geht das Elaeomargarin in Elaeostearin und Elaeolin über, während Oleïn unverändert bleibt, denn die Verseifung des belichtet gewesenen Oels gibt Elaeostearinsäure, Elaeolsäure, Oelsäure und Glycerin. Erhitzt man das frische Oel auf 180° bei Ausschluss der Luft so verliert es die Eigenschaft am Lichte fest zu werden, da es vollständig in Elaeolin und Oleïn übergeht, denn es gibt dann bei der Verseifung nur Glycerin, Elaeolsäure und Oelsäure.

Organische Bestandtheile der **Gerste** und des **Malzes**. (G. Kühnemann [1].)

Vicin, Bestandtheil der Samen von **Vicia sativa**. (H. Ritthausen [2].) R. gibt einiges Nähere über das Verhalten dieses Körpers zu Reagentien. Bei Zersetzung mit Schwefelsäure soll eine Verbindung, $2(C^{11}H^{19}N^{10}O^{6}) \cdot 5SO^{3}$ entstehen. — Bezüglich des Uebrigen sei auf die Abhandlung selbst verwiesen.

Thierstoffe.

Uebr das Verhalten schwefelhaltiger Substanzen im Thierkörper. (E. Salkowski [3].)

Ueber **Cholesterin** (aus Gehirn) veröffentlichte W. E. Walitzky [4]) eine Reihe zum Theil negativer Resultate. — Bei Einwirkung von $NaOC^{2}H^{5}$ auf das Chlorid, $C^{26}H^{43}Cl$, entsteht der

1) Berl. Ber. **9**, 1385. Vgl. auch Berl. Ber. **8**, 202; 387.
2) Berl. Ber. **9**, 301. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1873, 431.
3) Berl. Ber. **9**, 140. Pharm. Z. Russl. **15**, 303.
4) Berl. Ber. **9**, 1310.

Kohlenwasserstoff, $C^{26}H^{42}$, welcher in langen Nadeln krystallisirt, in Aether und etwas in Alkohol löslich ist und gegen 80° schmilzt. — Bei Einwirkung von weingeistigem NH^3 auf $C^{26}H^{43}Cl$ entsteht ein in Aether lösliches Harz neben einer in Nadeln krystallisirenden Substanz $(C^{26}H^{42})^2 \cdot HCl$. — Natriumamalgam reducirt das Chlorid zu $C^{26}H^{44}$; dieser Kohlenwasserstoff krystallisirt aus Alkohol und Aether in Pyramiden und schmilzt gegen 90°. — Jodwasserstoff, sowie Jod und Phosphor reduciren das Cholesterin zu $C^{26}H^{42}$. — Bei Einwirkung von Natrium auf Cholesterin entweicht kein Wasserstoff.

Nach P. Latschinoff [1]) bildet sich bei Oxydation des Cholesterins mit $K^2Mn^2O^8$ als Hauptproduct die Säure, $C^{26}H^{42}O^7$, welche nur mit den Alkalimetallen lösliche Salze gibt. Die übrigen Salze sind in Wasser, Alkohol und Aether nicht, wohl aber in Benzol löslich. Die Salze sind amorph.

Seide löst sich nach J. Löwe [2]) in kalter alkalischer Glycerinkupferlösung auf; bei Zusatz von HCl scheidet das Filtrat eine weissliche Gallerte aus. Wolle, Baumwolle und Leinen werden nicht gelöst.

Gehirn. Extraction mit Alkohol. Ch. T. Kingzett [3]).

F. Selmi [4]) Ueber einige flüchtige Producte aus gefaultem Gehirn.

A. Battistini [5]) und A. Morrigia [6]). Ueber den giftigen Stoff aus dem menschlichen Körper.

N-bestimmung im **Harne.** (W. P. Washburne [7]).)

Untersuchung eines Falles von **Cystinurie.** (W. F. Loebisch [8]).)

Galle. Derivate der Säuren. (J. Lang [9]).) Silbersalz des **Taurins**, durch Lösen des Oxyds in Taurinlösung erhalten, tafelartige Krystalle, $C^2H^6NSO^3Ag$, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Quecksilberoxydsalz, $(C^2H^6NSO^3)^2Hg$. Weiss, kaum krystallinisches Pulver, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. Bleisalze; $(C^2H^6NSO^3)^2Pb$, weisse Nädelchen, leicht löslich in Wasser, zieht CO^2 an. $2[(C^2H^6NSO^3)^2Pb] \cdot Pb(OH)^2$, mikroskopische Prismen. Cadmiumsalz, $(C^2H^6NSO^3)^2Cd$, weiss mikrokrystallinisches Pulver, fast unlöslich in Wasser, zieht CO^2 an. Kalk-

1) Berl. Ber. **9**, 1311.
2) Dingl. pol. J. **222**, 274.
3) Ch. News. **34**, 158. Monit. scient. [3], **6**, 1284.
4) Gaz. ch. it. **6**, 468.
5) Gaz. ch. it. **5**, 472.
6) Gaz. ch. it. **6**, 319.
7) Bull. soc. chim. **25**, 498.
8) Ann. Ch. **182**, 231.
9) Lund. Universitets arsskrift 1875. Bull. soc. chim. **25**, 180. Berl. Ber. **9**, 853.

salz, $(C^2H^6NSO^3)^2Ca$, sehr leicht lösliche Nädelchen. Natriumsalz, $C^2H^6NSO^3Na$, zerfliessliche, krystallinische Masse. Taurin bildet ferner mit Hg^2O das Oxydsalz neben Hg; es verbindet sich nicht mit CuO, ZnO und MgO.

Chologlycolsäure $C^{26}H^{42}O^7$ entsteht bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocholsäure. Die Säure selbst konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Mit verdünnter SO^4H^2 liefert sie Glycolsäure. — Chologlycols. Natrium, $C^{26}H^{41}O^7Na$, amorph, durchscheinend, sehr löslich in Wasser. Die schwach alkalische Lösung gibt keinen Niederschlag mit Ba, Ca- und Mg-salzen, fällt dagegen Ag-, Hg-, Pb-, Cu- und Zn-salze flockig. Chologlycols. Barium $(C^{26}H^{41}O^7)^2Ba + 3H^2O$ schlecht ausgebildete Täfelchen; löslich in Alkohol. Silbersalz, $C^{26}H^{41}O^7Ag$, flockig, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmilzt unter Wasser.

Cholalsäure mit Glycocoll erhitzt bildet **Glycodyslysin**, $C^{26}H^{39}NO^4$. Amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Holzgeist, leicht löslich in Aether und Chloroform. Scheint auch beim Erhitzen der Glycocolsäure zu entstehen.

Zur Pettenkofer'schen **Gallensäurereaction.** (Külz [1].)

F. Hoppe-Seyler [2]). Identität des durch Reduction des Hämatin's entstehenden Farbstoffes mit **Urobilin** (durch Reduction auch aus Bilirubin zu erhalten).

Ueber Urobilin im Harne. (J. Esoff [3].)

Choletelin; Hydrobilirubin. L. Liebermann [4]) zeigte, dass Bilirubin durch Natriumamalgam glatt und ohne Spaltung in Hydrobilirubin übergeführt wird. — Auch Choletelin entsteht glatt aus Bilirubin bei Einwirkung von salpetriger Säure. — Endlich lässt sich Choletelin durch Natriumamalgam in Hydrobilirubin überführen. Ebenso scheint sich Hydrobilirubin wieder in Choletelin überführen zu lassen.

Einwirkung von Brom auf **Bilirubin.** (R. Maly [5].)

»Beleuchtung der Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe von R. Maly.« Offener Brief von J. L. W. Thudichum [6]).

---

1) C.Bl. d. Med. Wiss. 1875, 515. Z. anal. Ch. **15**, 106.
2) Monit. scient. [3] **6**, 1198. Vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 406. Berl. Ber. **7**, 1065.
3) Pflüg. Arch. **12**, 50. Z. anal. Ch. **15**, 502.
4) Pflüg. Arch. **11**, 181. Z. anal. Ch. **15**, 356.
5) Ann. Ch. **181**, 106. Wien. Ber. **72**, III. October. Vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 406.
6) Ch. News. **33**, 154; 163. Ann. Ch. **181**, 242. Interessant dürfte für Chemiker besonders die Ableitung des Moleculargewichtes des Bilirubins sein. Ann. Ch. **181**, 247.

Biliverdin. J. L. W. Thudichum[1]). Biliverdin gibt mit Brom ein Monobrombiliverdin $C^8H^8BrNO^2$, ein schwarzes Pulver in Aether unlöslich, in Alkohol sehr wenig löslich. Bespricht auch die Einwirkung von Natrium.

Als Reagens **auf Galle und deren Farbstoffe im Urin** empfiehlt C. Paul[2]) das Methylanilinviolett, das gegebenen Falls sofort roth werden soll. Ihm widersprechen direct Demelle und Longuets[3]).

Hämin, Hämatin. (J. L. W. Thudichum und Ch. T. Kingzett[4]).) Hämatin enthält bis 9,8% Eisen. In den Blutkörperchen ist eine phosphorhaltige Substanz (ein Princip) enthalten, die mit Chlorcadmium ein Doppelsalz $C^{76}H^{164}N^8P^2O^4$ $(CdCl^2)^2$ geben soll.

Zur **spectralanalytischen Reaction auf Blut.** (H. W. Vogel[5]), C. Gänge[6]).) Ueber das Vorkommen eines neuen, das Absorptionsspectrum des Blutes zeigenden Körpers im thierischen Organismus. (H. Struve[7]).)

Rolle der CO^2 beim **Gerinnen des Blutes.** (E. Matthieu und V. Urbain[8]).)

Eiweisskörper[9]). (P. Schützenberger[10]). Daten zur Zusammensetzung der erhaltenen Amidoverbindungen. Es wird bei der Spaltung der Eiweisskörper für jedes Atom Stickstoff ein Mol. Wasser gebunden; die entstehenden Säuren gehören 3 Reihen an: $C^nH^{2n+1}NO^2$ (Leucinreihe), $C^nH^{2n-1}NO^2$ (Amidoacrylsäure oder Leuceïnreihe), $C^nH^{2n-1}NO^4$ (Asparaginsäurereihe). Die Leucine und Leuceïne, die Hauptproducte der Einwirkung, treten in gleicher Menge auf; die Säuren $C^nH^{2n-1}NO^4$ stellen nur einen geringen Bruchtheil dar.

Das Fibroïn zerfällt nach Schützenberger und A. Bourgeois[11]) bei Einwirkung des Barythydrates wie die Proteïnsubstanzen im Allgemeinen. — Sodann berichten Sch. und B.[12]) auch über die Spaltung der gelatinartigen Körper: Ichthyocoll, Osseïn, Gelatin und Chondrin. (Bezüglich der Zahlenangaben etc. sind die Abhandlungen zu vergleichen.)

---

1) Ch. Soc. J. 1876, **2**, 27. Monit. scient. [3], **6**, 1282.
2) Arch. Pharm. [3] **9**, 266; aus Répert. d. Pharmacie 1875, Nr. 15. p. 463.
3) ib. aus Répert. Nr. 17.
4) Ch. Soc. J. 1876, **2**, 255; Ch. News. **33**, 237.
5) Berl. Ber. **9**, 587; 1472.
6) Berl. Ber. **9**, 833; Arch. Pharm. [3] **8**, 219; vgl. auch E. Reichardt, Arch. Pharm. [3] **7**, 537.
7) Berl. Ber. **9**, 623.
8) Compt. rend. **82**, 422; 515. Bull. soc. chim. **25**, 338. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 407.
9) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 524; 1875, 407.
10) Bull. soc. chim. **25**, 147.
11) Bull. soc. chim. **25**, 1. Berl. Ber. **9**, 62.
12) Compt. rend. **82**, 262. Bull. soc. chim. **25**, 146. Berl. Ber. **9**, 353.

Eiweisskörper. Zusammenstellung von Angaben über diese Substanzen. (Hans Ludwig[1].)

Zur Darstellung des **dialysirten Eiweisses.** (D. Huizinga[2].)

Farbenreaction des **Albumins.** (A. Adamkiewicz[3].)

Ueber **Fäulniss des Albumins** und seine Umwandlung in Fett. (A. Sécretan[4].)

Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der **Fäulniss mit Pankreas.** (M. Nencki[5].)

Ueber das Verhältniss des **Acidalbumins** zum **Alkalialbuminat.** (Is. Soyka[6].)

Zusammenhang von **Asparagin** und **Proteïnsubstanz.** (R. Sachsse[7].)

Proteïnkrystalloide von Bertholletia excelsa. (R. Sachsse[8].)

Untersuchungen über die **Faserstoffgerinnung.** Olof Hammarsten[9].)

Leim. Alkalische Leimlösung reducirt Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid. (G. Bizio[10].)

Bestimmung des Caseïn-, Albumin- und Fettgehaltes der **Milch.** (N. Gerber[11].)

Ueber den Stickstoff- und Eiweissgehalt der Frauen- und Kuhmilch. (Leo Liebermann[12]).

Eine neue Säure in der Stutenmilch: **Equinsäure.** (R. Duval[13].) Kommt als Salz vor. Die Säure ist verschieden von Hippursäure; krystallisirt in schuppenförmigen Nadeln, lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Besitzt stechenden Geruch und eigenthümlichen Geschmack.

Vertheilung des **Farbstoffes in Eichen** während des Furchungsprocesses. (S. L. Schenk[14].)

Grüner **Farbstoff** von **Bonellia viridis.** (S. L. Schenk[15].)

Fäulnissgifte. (Panum[16].)

---

1) N. Rep. Ph. **25**, 335.
2) C.Bl. 1876, 387.
3) C.Bl. d. med. Wiss. 1875, 856. Z. anal. Ch. **15**, 467. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 410.
4) Arch. sc. ph. nat. **55**, 168.
5) Festgabe. Bern 1876.
6) C.Bl. 1876, 361; 377; 392. Pflüg. Arch. **12**, 347.
7) C.Bl. 1876, 584 aus Sitzungs-Ber. d. Naturf.-Ges. z. Leipz. 1876, 26.
8) C.Bl. 1876, 583 aus Sitzungs-Ber. d. Naturf. Ges. z. Leipz. 1876, 23.
9) Nova acta Soc. scient. Upsaliensis [3] **10**, 1. Vgl. Bull. soc. chim. **25**, 183.
10) Gaz. ch. it. **6**, 255. Ausz. Berl. Ber. **9**, 1438.
11) Berl. Ber. **9**, 656. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 411.
12) Ann. Ch. **181**, 90.
13) Compt. rend. **82**, 419. C.Bl. 1876, 310.
14) Wien. Ber. **73**, III. Februar.
15) Wien. Ber. **73**, II, 581.
16) Ann. chim. phys. [5], **9**, 350.

Beobachtungen über **peptonbildende Fermente im Pflanzenreiche.** (E. v. Gorup-Besanez und H. Will[1].)

Eine Angabe von Méhay[2]), wonach eine Lösung von essigsaurem und salpetersaurem Kalium, die etwas Kalium-sulfat, -chlorid und -phosphat enthielt, sich beim Stehen unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Kaliumcarbonat, sowie einer schleimigen, stickstoffhaltigen Masse freiwillig zersetzte, welche Zersetzung von der Anwesenheit des Kaliumphosphats abhängig sein soll, wird von J. Béchamp[3]) dahin rectificirt, dass es die Wirkung von **Fermenten** ist, welche die Zersetzung des Acetats und des Nitrats veranlasst und dass bei dieser Zersetzung des Acetats Alkohol entsteht.

---

1) Berl. Ber. **9**, 673. N. Rep. Ph. **25**, 28; 506.

2) Bull. soc. chim. **25**, 562.

3) Compt. rend. **83**, 158.

Theoretische und physikalische Chemie.

Theoretisch-chemische Untersuchungen.

T. Andrews[1]) hat seine Untersuchungen über die **physikalischen Eigenschaften der Materie im Gaszustand** unter verschiedenen Druck- und Temperaturverhältnissen fortgesetzt. Die zunächst nur mit Kohlensäure ausgeführten Versuche führen ihn zu dem Schluss, dass die Ausdehnung eines Gases durch die Wärme, gemessen durch seine Volumzunahme bei constantem Druck oder durch die Zunahme des Drucks bei constantem Volum, weder in dem einen, noch in dem andern Falle eine einfache Funktion seines anfänglichen Volums, beziehungsweise Druckes ist, sondern vielmehr eine complexe (zusammengesetzte), welche sich mit der Temperatur verändert.

On the first principles of Chemistry, von E. J. Mills[2]).

The calculus of chemical operations, von B. C. Brodie[3]).

On chemical notation, von M. P. Muir[4])

Chemische Studien, von Dewar[5]).

Bemerkungen über die wirkliche Existenz einer aus isolirten Atomen, vergleichbar den materiellen Punkten, bestehenden Materie, von Berthelot[6]).

A. Potilizin[7]) theilt eine neue Methode zur **Bestimmung des Atomgewichts** eines Elements aus dem bekannten Aequivalentgewichte desselben mit. Diese gründet sich darauf, dass 1) die durch Brom aus den Chlorverbindungen verdrängten Procente Cl den Atomgewichten der Elemente innerhalb einer jeden Gruppe des Mendelejeff'schen Systems direct proportional und 2) dass bei den Elementen horizontaler Reihen die Mengen des verdrängten Chlors den Valenzen derselben umgekehrt proportional sind. So wurden aus

---

1) R. Soc. Proc. **24**, 455; Phil. Mag. [5], **1**, 78; Ann. chim. phys. [5] **8**, 555; Ch. News. **33**, 188.

2) Phil. Mag. [5] **1**, 1.

3) R. Soc. Proc. **25**, 83.

4) Phil. Mag. [5] **2**, 1.

5) Ch. News. **33**, 255.

6) Bull. soc. chim. **26**, 50; Ann. chim. phys. [5] **9**, 423; Compt. rend. **82**, 1129; 1226.

7) C.Bl. 1876, 577 und Berl. Ber. **9**, 1025.

NaCl — 7,15 pCt. aus KCl — 12,54 pCt. aus AgCl — 33,34 pCt. Cl durch Br verdrängt; es verhält sich aber: 7,16 : 12,44 : 33,34 = 23 : 39 : 108. Dasselbe Verhältniss wurde an den Elementen der 2. Gruppe (Ca, Sr, Ba, Hg, Pb) beobachtet. Aus $BiCl^3$ wurden 6,12 pCt. aus $SnCl^4$ — 1,88 und aus Fe^2Cl^6 1,0 pCt. Chlor durch Brom verdrängt. Diese Procente sind beständig für eine gewisse Temperatur und (innerhalb einer gewissen Grenze) unabhängig von der Dauer des Versuchs.

Berechnet man nun nach dem ersten Gesetz, von den Verdrängungsprocenten eines einwerthigen Elements ausgehend, die Verdrängungsprocente für die den einwerthigen Elementen äquivalente Mengen der Elemente anderer Gruppen, so werden die Zahlen um soviel Mal grösser als die experimentell gefundenen, als das Aequivalent kleiner ist als das Atomgewicht. Dividirt man die durch Rechnung gefundenen Zahlen durch die auf experimentellem Wege erhaltenen, so gelangt man zu Quotienten, welche die Valenz der Elemente ausdrücken: z. B.

	berechnete Procente	gefundene Procente	$\frac{a}{b}$-Valenz:	
Ca	6,21	3,2	1,9	annähernd = 2
Sr	13,54	6,64	2,03	
Ba	21,3	9,86	2,15	
Hg	31,13	15,16	2,05	
Pb	32,22	15,64	2,06	
Bi	20,5	6,12	3,35 (3)	
Sn	8,74	1,88	4,6 (4)	
Fe^2	5,87	1,0	5,87 (6).	

A. Horstmann [1]) sucht den von J. V. Janovsky geführten Beweis [2]) der **Unveränderlichkeit der Valenz** mit der Bemerkung zu widerlegen, dass das electrochemische Aequivalent nicht, wie Janovsky behauptet hat, constant ist. Dieser weist H.'s »Gegenbeweis, als in den Kreis des Wortsteites fallend«, zurück [3]) und hält seine erste Ansicht aufrecht, hebt jedoch hervor, »dass es gleichgiltig ist, welcher Ansicht man den Vorzug gibt, aber nur so lange, als die Chemie als Aufzählung der in ihr Gebiet fallenden Thatsachen betrachtet wird. Ist die Aufgabe der theoretischen Chemie aber die systematische Erklärung durch allgemeine Principien, . . . dann wird die Annahme der Constanten eine nothwendige.«

Die Atomigkeit als Princip der Classification, von Ed. Bourgoin [4]) und J. A. le Bel [5]).

1) Berl. Ber. **9**, 127.
2) Berl. Ber. **8**, 1636.
3) Berl. Ber. **9**, 696.
4) Bull. soc. chim. **25**, 445; **26**, 61; 245.
5) Bull. soc. chim. **25**, 540; **26**, 114.

H. Kommrath [1]) liefert einen Beitrag zur Theorie der **chemischen Verwandtschaft.**

Auf ein sehr interessantes Schriftchen »La chimie dans l'éspace« von van't Hoff [2]), in welchem der Verf. »in ganz bestimmter und höchst glücklicher Weise« geometrische Anschauungen in die Lehre von der Constitution der Molecüle hereinzieht, muss verwiesen werden. Eine freie Bearbeitung in deutscher Sprache hat diese Broschüre durch F. Herrmann [3]) erhalten.

Untersuchungen über die Constitution der chemischen Elemente und deren Verbindungen bei Annahme regelmässiger Lagerungen im Raume von Casp. Simmen [4]).

Ueber die atomistische Constitution der Körper, von de Saint-Venant [5]).

Körpermolecüle. Nachweisung der Thatsache, dass die Molecüle der neueren Chemie durch Zusammenlegen von Tetraëdern und Oktaëdern atomistisch nachgebildet werden können von Wilhelm Knop [6]).

Th. Zincke [7]) unterscheidet folgende Arten von **Isomerie:** 1) Molecularisomerie, hervorgerufen durch die verschiedene Stellung resp. Gruppirung der chemisch identischen Molecüle; 2) Atomisomerie im gewöhnlichen Sinne, bedingt durch die verschiedene Gruppirung oder Bindung der Atome innerhalb des Molecüls; 3) eine zweite Art von Atomisomerie, veranlasst durch die verschiedene, räumliche Stellung der sonst gleichartig gruppirten Atome, eine Isomerie, die nur dann eintreten kann, wenn die Verbindung ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält (vergl. van 't Hoff). Als Beispiel von Molecularisomerie werden die beiden Benzophenone angeführt (physikalische Isomerie) und als Beispiele der letzten Art von Isomerie die beiden Hydrobenzoïne. Die erste und dritte Art von Isomerie erlauben eine leichte Ueberführbarkeit einer Modification eines Körpers in die isomere.

On Isomerism von M. P. Muir [8]).

Theorie der physikalischen Isomerie von A. Laubenheimer [9]).

Ueber den Einfluss der Polymerisation bei chemischen Verbindungen von J. Löwenthal [10]).

Auf die Abhandlung: zur Statistik chemischer Verbindungen von H. Schiff entgegnet F. Flavitzky [11]), dass er die

1) Berl. Ber. **9**, 1392.
2) Rotterdam, 1875.
3) Braunschweig bei Vieweg 1877.
4) Basel 1876.
5) Compt. rend. **82**, 1223.
6) Leipzig 1876.
7) Ann. Ch. **182**, 241.
8) Phil. Mag. [5] **2**, 161.
9) Berl. Ber. **9**, 766.
10) N. Rep. Ph. **25**, 641.
11) Berl. Ber. **9**, 267.

genaue Bestimmung der Zahl möglicher Isomerien nicht als »wissenschaftliche Spielerei« betrachte, und theilt eine Tabelle (die Zahl der isomeren Alkohole $C^n H^{2n+2}O$ enthaltend) mit, welche einem im Journal der Russ. Chem. Gesellsch. 1870, 160 erschienenen Aufsatz über diesen Gegenstand von F. entnommen ist.

Netschaeff [1]) theilt eine **stöchiometrische Betrachtung** mit, welche zur Ermittlung der Formeln a) hypothetisch einfachster, b) allgemein hypothetisch möglicher und c) existirender Verbindungen dienen kann. So ist z. B. die einfachste Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff $N^{16}O^{14}$; in ihr stehen die Gewichtsverhältnisse von N und O wie 1 : 1. Die allgemeine Formel für alle möglichen Verbindungen von N mit O ist $mN^{16}pO^{14}$, wo m und p beliebige Zahlen bedeuten. Im Stickoxyd z. B. wäre m = 14, p = 16.

Ueber die **Verzögerung** von chemischen **Reactionen** durch indifferente Substanzen hat Lunge [2]) Versuche angestellt. Derselbe liess eine Mischung gleicher Volumen rauchender Schwefelsäure und Glycerins einerseits und eine ebensoviel HCl enthaltende Mischung von Wasser und Säure andererseits auf verschiedene Substanzen (mit Ultramarin gebläutes Papier, Zink, Eisen) einwirken. Es zeigte sich nun, dass in allen Fällen das erste Gemisch viel langsamer reagirte als das zweite. Die Ursache dieser Erscheinung scheint dem Vf. keine chemische, sondern eine physikalische zu sein; denn auch Gummilösung verhält sich ganz ähnlich wie Glycerin und die mit Kienruss vermischte Säure verzögert ebenfalls den Angriff derselben auf Eisen. Am stärksten verzögernd wirkt eine Mischung von Glycerin mit ca. 5 pCt. Kienruss als Zusatz zur Säure.

Ueber die **Geschwindigkeit chemischer Reactionen** wurden von J. G. Boguski [3]) Versuche mit cararischem Marmor und Salzsäure ausgeführt, welche ihn zu dem Schlusse führen, dass die Quantität der aus dem Marmor in einem bestimmten Zeitmoment entwickelten Kohlensäure direct proportional ist der Concentration, welche die Säure im selben Zeitmomente hat.

Anzeige einer Abhandlung von Stas; »Le rapport proportionnel entre l'argent, les chlorures et les bromures« [4]).

In einer Abhandlung: Beitrag zur Theorie »der **katalytischen Wirkungen**« des Platins widerlegt E. v. Meyer [5]) die Hypothese de la Rive's [6]), welche diese Wirkungen durch abwechselnde Oxydation und Reduction des Platins zu erklären sucht.

Die **Molecularvolumina von Sulfaten und Selenaten** wurden

---

1) Berl. Ber. **9**, 1029.
2) Berl. Ber. **9**, 1315.
3) Berl. Ber. **9**, 1442; 1599; 1646.
4) Bull. Acad. Belg. [2] **42**, 240.
5) J. pr. Ch. **14**, 124.
6) Pogg. Ann. **46**, 489.

von Petterson [1]) bestimmt. Nachstehende Tabelle gibt einige der von ihm erhaltenen Resultate:

Differenz von dem K-Salz.	Sulfate Mol. Vol.	Diff. der Mol. Vol.	Selenate Mol. Vol.	Differenz von dem K-Salz.
	K^2SO^4		K^2SeO^4	
0	65,37	6,54	71,91	0
	$(NH^4)^2SO^4$		$(NH^4)^2SeO^4$	
9,19	74,56	6,89	81,45	9,54
	Rb^4SO^4		Rb^2SeO^4	
7,90	73,27	6,70	79,97	8,06
	Cs^2SO^4		Cs^2SeO^4	
22,8	88,1	6,5	94,6	22,7

Die Tabelle zeigt: 1) dass in der Reihe der Sulfate und Selenate von K NH^4, Rb, Cs das Molecularvolumen durch Substitution von SeO^4 für SO^4 regelmässig um circa 6,6 erhöht wird [2]); 2) dass die Substitution von $(NH^4)^2$, Rb^2, Cs^2 an der Stelle von K^2 eine Vergrösserung des Volumens um 9,8 und 23 verursacht bei den Selenaten wie bei den Sulfaten.

Für die Alaunarten ergeben sich ähnliche Regelmässigkeiten. Bei dem Versuch, das Volumen der wasserfreien Alaune zu messen, fand Verf., dass die Alaune sich nur ausnahmsweise im wasserfreien Zustand ohne Zersetzung erhalten lassen; dass aber dann das Volum des wasserfreien Alauns vollkommen gleich der Volumina der Componenten ist.

Bezüglich der Doppelsulfate und Selenate von Co, Ni, Cu kommt P. zu Resultaten, welche zu der Annahme berechtigen, dass diese Salze durch Anlagerung der Moleküle der Componenten an einander, ohne Contraction entstehen.

Schliesslich bestimmte P. das Volumen von Krystallen, welche aus gemischten Lösungen von schwefelsauren und selensauren Salzen krystallisirt waren; Zweck dieser Versuche war die Bestimmung der Variation des Molecularvolumens der Verbindung mit dem wechselnden Gehalt derselben an SO^4H^2 und SeO^4H^2; um hieraus eine Antwort auf die Frage zu erhalten, ob der Isomorphismus dieser Salze nur in einem Zusammenkrystallisiren oder in einer Vertretung der Gruppe SO^4 durch SeO^4 innerhalb des Moleküls besteht. Auf Grund seiner Versuche erklärt Verf. den Isomorphis- der Selen- und Schwefelsäureverbindungen dahin, dass derselbe in einem innigen Zusammenkrystallisiren derselben besteht.

In einer Abhandlung, betitelt »Untersuchungen über die

1) Berl. Ber. 9, 1559; 1676; Originalabhandlungen in Nova Acta Reg. Soc. Ups. Ser. III.

2) Diese Regelmässigkeit wurde noch bei vielen andern isomorphen Selenaten und Sulfaten beobachtet.

specifischen Gewichte fester Stoffe« verbreitet sich R. Hermann [1]) über die Atomvolume und die specifischen Gewichte fester Stoffe; er kommt dabei zu dem Resultat, dass in vielen Fällen die spec. Gewichte fester chemischer Verbindungen gleich sind den Quotienten der Summe der Atomvolume ihrer Bestandtheile in ihre Atomgewichte.

Untersuchungen über die Grösse der Atomvolume und der spec. Gewichte organischer Verbindungen von R. Hermann [2]).

Eine Reihe von Untersuchungen über **die specifischen Volumina von Flüssigkeiten** theilt T. E. Thorpe mit. Nachstehende Tabelle enthält die Resultate [3]) dieser sehr exact ausgeführten Versuche:

	a Siedepunkt (corrigirt u. reducirt.	b Molekulargewicht.	c Specifisches Gewicht bei 0°.	d Spec. Gew. beim Siedepunkt der betr. Subst.	Spec. Vol. $=\frac{b}{d}$
$POCl^3$	107°,23	153,38	1,71163	1,50987	101,58
$VOCl^3$	127°,19	173,73	1,86527	1,63067	106,54
$SiCl^4$	57°,57	169,94	1,52408	1,40295	121,13
$TiCl^4$	136°,41	191,84	1,76088	1,52223	126,03
$SnCl^4$	113°,89	259,94	2,27875	1,97813	131,41
PCl^3	75°,95	137,38	1,61275	1,4690	93,52
$AsCl^3$	130°,21	181,53	2,20500	1,91812	94,64
$SbCl^3$	223°,5 [4])	228,68	—	2,3377 [4])	97,82
Br^2	59°,45	159,9	3,18828	2,98218	53,618
JCl	101°,3	162,81	3,18223	2,88196	56,319
$C^2H^4Br^2$	131°,36	187,90	2,21324	1,93124	97,295
C^2H^4JCl	140°,1	190,31	2,16439	1,87915	101,27

Eine auffallende Regelmässigkeit in den Volumbeziehungen bestimmter Verbindungsreihen, von H. Schröder [5]).

Volumchemische Studien von W. Ostwald [6]).

Ueber die **Cohäsion von Salzlösungen** hat G. Quincke [7]) Versuche mit wässrigen und alkoholischen Lösungen von LiCl, NH^4Cl, NaCl, KCl, $MgCl^2$, $CaCl^2$, $SrCl^2$, $BaCl^2$ angestellt. Er führte dieselben nach zwei verschiedenen Methoden, nämlich der der capillaren Steighöhen und der Methode der flachen Luftblasen aus. Für wässrige Salzlösungen betrugen die nach der ersten Methode gefundenen Werthe der Cohäsion und der spec. Cohäsion etwa $^9/_{10}$ der nach der

1) J. pr. Ch. **13,** 28.
2) J. pr. Ch. **13,** 395.
3) R. Soc. Proc. **24,** 283; 298.
4) Von Kopp bestimmt Ann. Ch. Ph. **95,** 350.
5) Berl. Ber. **9,** 1888.
6) Pogg. Ann. Suppl. **8,** 154.
7) Münch. Ber. 1876, 3.

zweiten Methode gefundenen; für alkoholische Lösungen dagegen waren die nach beiden Methoden gefundenen Werthe einander gleich. Darnach würde Glas von wässrigen Salzlösungen nicht benetzt werden und der Randwinkel etwa 25° statt (wie gewöhnlich angenommen wird) 0° betragen; für alkoholische Lösungen aber ist der Randwinkel = 0°. Im Uebrigen verhalten sich wässrige und alkoholische Salzlösungen ziemlich gleich. Bei verschiedenen Lösungen desselben Salzes nimmt die Cohäsion mit der Concentration zu; die spec. Cohäsion dagegen ändert sich weit weniger und nimmt im Allgemeinen mit steigender Concentration ab.

Aequivalente Mengen verschiedener Chloride (von gleichem Chlorgehalt) zu derselben Menge Wasser gebracht, geben Salzlösungen von nahezu gleicher Cohäsion oder Oberflächenspannung.

Flüssigkeitsreibung bei Salzlösungen von A. Sprung [1]).

Ausfliessen von Quecksilber aus Capillaren, von W. Spring [2]).

Die **Diffusion der Gase** durch absorbirende Substanzen studirte S. v. Wroblevsky [3]). Das von ihm angewandte Diaphragma bestand aus einer 0,4 Mm. dicken Messingplatte mit mehreren hundert Löchern von 1,25 bis 1,5 Mm. Durchmesser. Dieses Diaphragma war mit einer äusserst dünnen Kautschukmembran (0,034 Mm.) überspannt. Verf. stellte die Versuche so an, dass er die Geschwindigkeiten mass, mit welchen eine gegebene Gasmenge bei verschiedenen Drucken durch die Kautschukmembran diffundirte. Verf. wählte zu seinen Versuchen zunächst Kohlensäure, dann aber auch 2 Gasgemische, von denen das eine aus Kohlensäure und Wasserstoff, das andere aus Kohlensäure und Luft bestand. Die angestellten Versuche ergaben, dass die Geschwindigkeit, mit welcher eine gegebene Gasmenge durch eine Kautschukmembran diffundirt, dem Drucke des diffundirenden Gases auf die Membran proportional ist.

Durchdringung des Platins mit electrolytischen Gasen von H. Helmholtz [4]).

Ueber die »Capillaraffinität«, von E. Chevreul [5]).

Ueber die Metallreductionen hervorgebracht in Capillaren, von Becquerel [6]).

Die **C. Ludwig'sche Secretionstheorie** findet durch eine von F. Posch ausgeführte durch R. Maly [7]) mitgetheilte Arbeit einen wichtigen Stützpunkt, indem sie ein Verständniss für die Absonderung des sauren Harns aus alkalischem Blute schafft. Durch die

1) Pogg. Ann. **159,** 1.
2) Bull. Acad. Belg. [2], **42,** 333.
3) Pogg. Ann. **158,** 539.
4) Pogg. Ann. **159,** 416.
5) Compt. rend. **83,** 682.
6) Compt. rend. **82,** 354.
7) Berl. Ber. **9,** 164.

Untersuchungen Posch's, welche mit Gemengen von Mono- und Dinatriumphosphat, ausgeführt wurden, wurde der Beweis geliefert, dass durch Diffusion eine Aenderung des Verhältnisses zwischen Säure und Base in der Weise bewirkt wird, dass sich die erstere im Diffusat, die letztere in der zurückbleibenden Flüssigkeit anhäuft. Die meisten Versuche wurden mit Pergamentdialysatoren ausgeführt. Andere Membranen (Amnion- und Corionhaut vom Menschen, Peritoneum vom Colon des Rindes) verhielten sich ähnlich.

Vertheilung einer Säure unter mehrere Basen in Lösung, von Berthelot[1]).

Ueber das Wachsen und Abnehmen der Krystalle in ihrer eignen Lösung und in der Lösung isomorpher Salze, von L. Pfaundler[2]).

Krystallographische Untersuchungen an künstlich dargestellten Salzen, von Haldor Topsoë[3]).

Symmetrische Verwachsung circularpolarisirender Krystalle, von P. Groth[4]).

Wärme.

Ausdehnung der Körper durch die Wärme.

G. Pisati[5]), Elasticität der Metalle bei verschiedenen Temperaturen.

Ueber die **Zusammendrückbarkeit der Gase bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre** haben V. Hemilian und D. Mendelejeff[6]) Versuche angestellt. Die mit H^2, Luft, CO^2 und SO^2 angestellten Experimente gaben folgende Hauptresultate: 1) Wenn man, von einem, unterhalb einer Atmosphäre liegenden Druck ausgehend, diesen noch verkleinert, so findet man für die untersuchten Gase positive Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz. 2) Für alle Gase wächst die Grösse der positiven Abweichungen, wenn die Grösse des Ausgangsdruckes sich verringert. 3) Für Gase wie CO^2 und SO^2 findet man in der Nähe des Atmosphärendrucks negative Abweichungen. 4) Von allen untersuchten Gasen bleiben die Abweichungen nur für den Wasserstoff bei allen Drucken positiv. 5) Nach obigen Versuchen, sowie nach solchen von Regnault, Mendelejeff, M. und Boguski, Natterer und von Cailletet ergibt sich, dass die Luft sich zwischen 20 und circa 760 Mm. weniger, von da an bis zu einem zwi-

1) Ann. chim. phys. [5], **6**, 442.
2) Wien. Ber. **72**, II, 707.
3) Wien. Ber. **73**, II, Januar 1876.
4) Pogg. Ann. **158**, 214.
5) Gaz. ch. it. **6**, 23; 57; 176.
6) Berl. Ber. **9**, 1341; Ann. chim. phys. [5] **9**, 111; im Auszug: Berl. Ber. 1312.

schen 30 und 100 Atmosphären liegenden Drucke stärker und endlich wieder weniger als das Boyle-Mariotte'sche Gesetz es erfordert, zusammendrückt. Die Vff. kommen schliesslich zu dem Resultat, dass eine bestimmte Masse eines Gases, wenn sie durch einen starken Druck comprimirt oder wenn sie in einem grossen Raum zerstreut ist, einem starren oder flüssigen Körper analog ist: eine bedeutende Aenderung des Druckes ändert unter diesen Bedingungen nur unbedeutend ihr Volum.

Mendelejeff und N. Kajander [1]) bestimmten den **Ausdehnungscoëfficienten** der Luft zwischen 0,m75 und 0,m77 Druck zu 0,0036843. Dieselben bestimmten die Ausdehnungscoëfficienten von Gasen verschiedener Dichte, bestätigten hiebei die schon von Regnault beobachtete Abhängigkeit des Ausdehnungscoëfficienten eines Gases von seinem Moleculargewicht. Mit der Vergrösserung des Moleculargewichts steigert sich zugleich der Ausdehnungscoëfficient der Gase H^2, CO, N^2, der Luft, CO^2, N^2O und SO^2.

Schmelzen und Ausdehnung der Metalle, von P. de Heen [2]).

Thermische Ausdehnung der Mischungen von Wasser und Alkohol, von Th. Hoh [3]).

Mechanische Wärmetheorie und Wärmeleitung in Gasen.

Ueber das Gesetz der Zusammendrückbarkeit und die Ausdehnungscoëfficienten verschiedener Dämpfe, von Becquerel [4]).

L. Pfaundler [5]), über Differential-Luftthermometer.

R. Clausius [6]) erklärt die ihm von v. Oettingen [7]) gemachten Einwendungen gegen seine Behandlung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie für ungerechtfertigt.

Unter dem Titel: **Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf das Studium der unzersetzt flüchtigen Flüssigkeiten, einfache Beziehungen zwischen den latenten Wärmen, den Atomgewichten und den Dampftensionen** entwickelt R. Pictet [8]) eine Reihe von Betrachtungen, welche ihn zu nachstehenden Resultaten führen:

1) Alle Flüssigkeiten haben dieselbe Cohäsion.

2) Die Ableitung des Logarithmus des Quotienten der Tensionen

1) Compt. rend. **82**, 450.
2) Bull. Acad. Belg. [2], **41**, 1019.
3) Pogg. Ann. **158**, 334.
4) Compt. rend. **83**, 333.
5) Wien. Ber. **72**, II, 729; siehe auch Jahresb. f. r. Ch. 1875, 481.
6) Pogg. Ann. **159**, 327.
7) Pogg. Ann. Ergzb. **7**, 83.
8) Arch. sc. ph. nat. **55**, 66; Ann. chim. phys. [5] **9**, 180; im Auszug Compt. rend. **82**, 260.

durch die Temperaturen ist für alle Flüssigkeiten (Gleichheit des Drucks und der Temperatur vorausgesetzt) dieselbe.

3) Die latenten Wärmen aller Flüssigkeiten, bei gleichem Druck, multiplicirt mit den Moleculargewichten bei derselben Temperatur, geben ein constantes Product.

4) Bei allen Flüssigkeiten ist die Differenz der latenten Wärmen bei zwei verschiedenen Temperaturen, multiplicirt mit dem Moleculargewicht, eine constante.

5) Die latenten Wärmen aller Flüssigkeiten sind Multipeln der specifischen Wärmen.

Eine Beziehung zwischen dem mechanischen **Wärmeäquivalent** und den **Moleculargewichten** glaubt Klingel[1]) gefunden zu haben; er stellt den Satz auf: »das Product aus dem halben Moleculargewicht und der Constanten R der Mariotte-Gay-Lussac'schen Formel ist gleich dem mechanischen Wärmeäquivalent.« Dieser Satz wird von R. L. Bauer[2]) und von J. Thomsen[3]) widerlegt.

Neue Sätze der mechanischen Wärmetheorie, von C. Puschl[4]).

Wärmeleitung einiger Gase, von Plank[5]).

Wärmeleitung von Gasen und Dämpfen und die Abhängigkeit der spec. Wärmen derselben von der Temperatur, von A. Winkelmann[6]).

Specifische Wärme.

Die **specifische Wärme des Cers, Lanthans und Didyms** wurde von W. F. Hillebrandt[7]) mit dem Bunsen'schen Eiscalorimeter bestimmt; zugleich ermittelte er direct die Zusammensetzung der Oxyde dieser Elemente, und kam durch diese Untersuchungen zu den folgenden Resultaten:

	Ce	La	Di
specifische Wärme	0,04479	0,04485	0,04563
Atomgewicht	138	139	144,78
Atomwärme	6,18	6,23	6,60.

Spec. Wärmen der Salzlösungen, von C. Marignac[8]).

Zur Bestimmung der **specifischen Wärme der Gase** be-

1) Pogg. Ann. **158**, 160.
2) Pogg. Ann. **158**, 612.
3) Berl. Ber. **9**, 1355.
4) Wien. Ber. **73**, II, 345; und Märzheft.
5) Wien. Anz. 1876, 123; Wien. Ber. **74**, II, 215.
6) Pogg. Ann. **159**, 177.
7) Pogg. Ann. **158**, 71.
8) Arch. sc. ph. nat. **55**, 113.

dient sich E. Wiedemann [1]) eines Apparates, der vor dem Regnault-schen hauptsächlich den Vortheil einer bedeutenden Material- und daher auch Zeit- und Geldersparniss voraus hat. W. erreicht diesen Vortheil dadurch, dass er die 10 Meter lange Messing-, resp. Platinspirale des Regnault'schen Apparates, welche zur Erwärmung der Gase diente, durch einen 11 Cm. langen, 4 Cm. weiten, dicht mit Kupferspähnen gefüllten Cylinder ersetzte, wodurch dem Gas eine weit grössere Oberfläche zur Wärmeaufnahme geboten wurde. Die mit dem neuen Apparat erzielte Genauigkeit steht der von Regnault erreichten nicht nach.

Mittelst dieses Apparats untersuchte der Verf. den Einfluss der Temperatur auf die spec. Wärmen verschiedener Gase (Luft, H^2, CO^2, CO, C^2H^4, N^2O, NH^3); bezüglich der gewonnenen Resultate muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Auf die Erwiderung, welche A. Kundt und E. Warburg [2]) auf eine Notiz von A. Naumann [3]) bringen, gibt Letzterer eine berichtigende Antwort, dahin gehend, dass er in der That schon 8 Jahre [4]) vor dem durch R. und W. ausgeführten Experiment die specifische Wärme des als einatomig vorausgesetzten **Quecksilberdampfs** nach einem von ihm gegebenen, die Atomigkeit der Moleküle berücksichtigenden Ausdruck genau so gross berechnet habe, wie K. und W. dieselbe jetzt durch den Versuch gefunden haben.

Ueber das Verhältniss der beiden spec. Wärmen der Gase, von Ch. Simon [5]).

Ueber die theoretische und experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der beiden spec. Wärmen vollkommener Gase, deren Molecüle einatomig sind, von Y. Villarceau [6]).

Ueber das Gesetz von Dulong und Petit, von A. Terreil [7]).

Beziehungen zwischen den chemischen Aequivalenten der Körper und ihren Absorptionsvermögen für Wärme, von Aymonnet [8]).

---

1) Pogg. Ann. **157**, 1; Arch. sc. ph. nat. **56**, 273.
2) Berl. Ber. **8**, 1514 und Jahresb. f. r. Ch. 1875, 434.
3) Berl. Ber. **8**, 1063.
4) Ann. Ch. Ph. **142**, 264.
5) Phil. Mag. [5] **2**, 478; Compt. rend. **83**, 726.
6) Compt. rend. **82**, 1127; 1175.
7) Bull. soc. chim. **26**, 24; Compt. rend. **82**, 1308.
8) Bull. soc. chim. **26**, 535.

Wärmetönung.

J. Thomsen[1]) bringt eine kurze Replik 1) auf den Vorwurf Favres, dass er in seiner Abhandlung »über den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung«[2]) die Versuche Favres in dieser Richtung nicht erwähnt habe; 2) auf Prioritätsansprüche, welche Naumann[3]) und Pfaundler[4]) (ersterer für Berthelot, letzterer für sich selbst) machen.

Ueber einige Probleme der Molecularmechanik, von Berthelot[5]).

In einer Abhandlung über **die Neutralisation** betrachtet J. Thomsen[6]) die Neutralisationsphänomene von einem allgemeineren Standpunkt aus, als diess in den Specialabhandlungen geschah und zeigt wie einfach sich diese Phänomene erweisen, wenn man sowohl die reagirenden als die resultirenden Körper als wässrige Lösungen in die Untersuchung einführt.

Verf. kommt unter dieser Voraussetzung zu folgenden Resultaten: a. Die wahre Neutralisationswärme der Alkalien und alkalischen Erden ist dieselbe, sie beträgt bei der Neutralisation von 2 Aq. Basis für ClH 27500 Cal., für SO^4H^2 31300 Cal.; dieselbe Neutralisationswärme zeigen die dem Kalihydrat analogen Basen: Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulfinhydrat und Platodiaminhydrat. Die Neutralisationswärme des Ammoniaks dagegen ist eine viel geringere (für ClH 24540 Cal., für SO^4H^2 28150 Cal.); sie wird durch Substitution des H durch ein Alkoholradical der Reihe C^nH^{2n+1} nicht geändert. Durch den Eintritt eines negativen Radicals (C^6H^5 oder OH) dagegen wird die Neutralisationswärme des Ammoniaks bedeutend verringert; sie beträgt für 2 Mol. Anilin und Toluidin für ClH nur 15 bis 16000 Cal., für Hydroxylamin nur 18500 Cal. Die sauerstoffhaltigen organischen Basen verhalten sich ähnlich; sind die eintretenden sauerstoffhaltigen Radicale, wie in den Amiden, wahre Säureradicale, so wird die Neutralisationswärme noch weit mehr herabgedrückt; sie beträgt z. B. für den Harnstoff nur 130 Cal. pr. Molekül.

Für die in Wasser unlöslichen Basen lässt sich nur die scheinbare Neutralisationswärme direct messen; sie ist die Summe der wahren Neutralisationswärme und der Lösungswärme der Base. Viele beobachtete Unregelmässigkeiten in der Wärmetönung würden

1) Berl. Ber. **9**, 307.
2) Berl. Ber. **6**, 1330.
3) Berl. Ber. **6**, 1537.
4) Berl. Ber. **7**, 75.
5) Ann. chim. phys. [5] **6**, 433.
6) J. pr. Ch. **13**, 241.

daher verschwinden, wenn alle bei der Wechselwirkung der Säuren und Basen reagirenden und resultirenden Körper als wässrige Lösungen auftreten könnten. Die Untersuchungen Th.'s über die Lösungswärme der Pb- und Tl-Verbindungen zeigen wenigstens für diese Metalle, dass die Differenz in der scheinbaren Neutralisationswärme der drei Wasserstoffsäuren, aus der ungleich grossen Lösungswärme der Haloïdverbindungen entspringt.

Die Resultate einer thermischen Untersuchung der **Neutralisationsphänomene der Phosphorsäure** von Berthelot und Louguinine werden von J. Thomsen [1]) auf Grund früherer Versuche [2]) vollständig bestätigt; Th. macht darauf aufmerksam, dass den Herrn B. und L. diese Uebereinstimmung entgangen sei.

Die Wärmetönung bei der Bildung und Zersetzung einer Reihe von **Goldverbindungen** wurde von J. Thomsen [3]) bestimmt. Der Verf. unterwarf zunächst die Darstellungsweisen der wichtigsten Goldverbindungen einer Controle (vgl. J. pr. Ch. **13**, 337) und die directen Resultate der einzelnen Versuchsreihen sind folgende:

Reaction: HClAq.	Wärme-tönung.	Erklärungen.
$(AuCl^3Aq, HClAq)$	4530 C.	Verbindung des Goldchlorids mit Salzsäure.
$(AuBr^3Aq, HBrAq)$	7700	» des Goldbromids mit Bromwasserstoff.
$(AuCl^3Aq, 3HBrAq)$	15210	Zersetzung des Goldchlorids durch Bromwasserstoff.
$(AuBr^3Aq, 3HClAq)$	4280	Zersetzung des Goldbromids durch Salzsäure.
$(AuCl^4HAq, 4HBrAq)$	13800	» des Wasserstoffgoldchlorids durch Bromwasserstoffsäure.
$(AuBr^4HAq, 4HClAq)$	—510	Zersetzung des Wasserstoffgoldbromids durch Salzsäure.
$(AuO^3H^3, 4HBrAq)$	36780	Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats für Brom- und Chlorwassersoffsäure.
$(AuO^3H^3, 4HClAq)$	22970	
$(AuCl^3Aq, 2SO^2Aq)$	83600	Reduction der löslichen Haloïdverbindungen durch schwefl. Säure.
$(AuBr^4HAq, 2SO^2Aq)$	61790	
$(3AuCl, HClAq)$	4980	Zersetzung des Chlorürs und Bromürs durch die entsprechende Wasserstoffsäure.
$(3AuBr, BrHAq)$	3650	
$(2AuBr, SO^2Aq)$	42760	Reduction des Bromürs und Jodürs durch schweflige Säure.
$(2AuJ, SO^2Aq)$	23400	
$(AuCl^3Aq, 3KJAq)$	45660	Neutrales Goldchlorid durch Jodkalium zersetzt.
$(AuBr^4H+5H^2O, Aq)$	—11400	Directe Messung der Lösungswärme.
$(AuCl^3, Aq)$	+4450	
$(AuBr^3, Aq)$	—3710	
$(AuBr^3, HBrAq)$	+3880	Indirecte Messuug derselben für $AuBr^3$.

1) Berl. Ber. **9**, 162.
2) Pogg. Ann. **140**, 90.
3) J. pr. Ch. **13**, 348.

Th. nimmt mehrere allotrope Zustände des Goldes an, von denen er drei thermochemisch untersucht hat; die Energie des Goldes ist am kleinsten für die aus dem Chlorid mittelst schwefliger Säure reducirte Modification, sie beträgt 14075 Cal.; für das aus dem Bromid niedergeschlagene Gold ist die Energie um 3200 Cal., und für das aus dem Chlorür, Bromür und Jodür abgeschiedene um 4700 Cal. grösser für jedes Goldatom.

Den in der nachstehenden Tabelle enthaltenen Werthen liegt die erste Modification des Goldes zu Grunde. Die Wärmetönungen bei der Bildung der Goldverbindungen sind aus den Werthen der ersten Tabelle berechnet.

Bildungswärme der Goldverbindungen.

Reaction.	Wärme tönung.	Erklärungen.
$(AuCl^3)$	22820	Bildungswärmen der wasserfreien Haloidverbindungen des Goldes.
$(AuBr^3)$	8850	
$(AuCl)$	5810	
$(AuBr)$	-80	
(AuJ)	-5520	
(Au^2, O^3H^2O)	-13190	Bildungsw. des Goldoxydhydrats.
$(AuCl^3Aq)$	$+4450$	Lösungswärme.
$(AuBr^3Aq)$	-3710	
$(AuBr^4H+5H^2O, Aq)$	-11400	
$(AuO^3H^3, 3HBrAg)$	29180	Neutralisationsw. des Goldoxydhydrats für 3 und 4 Mol. Wasserstoffsäure.
$(AuO^3H^3, 3HClAq)$	18440	
$(AuO^2H^3, 4HBrAq)$	36780	
$(AuO^3H^3, 4HClAq)$	22970	
$(AuCl^3, Aq)$	27270	Bildungsw. der gelösten neutralen Haloïdverbindungen.
$(AuBr^3, Aq)$	5090	
$(AuCl^3, HClAq)$	31800	Bildungsw. der gelösten sauren Haloïdverbindungen.
$(AuBr^3, HBrAq)$	12790	

Thermochemische Untersuchungen von J. Thomsen (über Kobalt und Nickel, über Zinn [1]).

Jul. Thomsen [2]) widerlegt in einer Abhandlung über die Lösungswärme der Niederschläge und anderer schwerlöslicher Körper einige ihm von Berthelot [3]) gemachte Vorwürfe.

Ueber die beim Lösen des salpetersauren Ammoniaks in Wasser auftretenden Wärmeerscheinungen und deren Verwerthung bei Verwendung dieses Salzes zu Kältemischungen, von Joh. Tollinger [4]).

1) J. pr. Ch. **14,** 413; 429.
2) Berl. Ber. **9,** 268.
3) Compt. rend. **81,** 1157.
4) Wien. Ber. **72,** II, 535.

Ueber die Lösungswärme der Niederschläge und anderer wenig löslicher Körper, von Berthelot [1]).

Wärmetönung bei der Bildung von Ozon (Berthelot [2])); Citronensäure [3]), Phosphorsäure [4]) (Berthelot und Louginine); Verbindungswärme des Bors und Siliciums mit Chlor und Sauerstoff (L. Troost und P. Hautefeuille [5]); Bildungswärme des Acetylens (Berthelot [6])), der Aether [7]), [Verbindung der Kohlenwasserstoffe mit Haloïdsäuren [8]); Wirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe [9]); Wirkung des Schwefelsäuremonohydrats auf die Alkohole [10]); Wirkung der Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe und Alkohole [11]); thermische Untersuchungen über die Bildung der Alkohole und über die Aetherification [12]); über die Bildung der Aether [13]); über die Aether der Haloïdsäuren [14]); über die Bildung der Amide [15]] (Berthelot); des Natriumhyposulfits (Berthelot) [16]).

Untersuchungen über Aldehyd von Berthelot [17]).

Ueber die Zersetzung des Ammoniumnitrats durch die Wärme und die Flüchtigkeit der Ammoniumsalze von Berthelot [18]).

Thermische Untersuchungen über die Bildung »zweier isomerer Propylaldehyde« (Berthelot [19])) und über die hydroschweflige Säure (Berthelot [20])), über die Bildung von Hydroxylamin (Berthelot) [21]).

Calorimetrische Untersuchungen über die Carbüre, Silicüre und Borüre des Eisens und Mangans von L. Troost und P. Hautefeuille [22]).

Ueber die Constitution der gelösten Salze und Säuren (Berthelot [23])) und der Phosphate (Berthelot und Louginine [24])).

---

1) Ann. chim. phys. [5] **9**, 43.
2) Bull. soc. chim. **26**, 56; Compt. rend. **82**, 1281.
3) Ann. chim. phys. [5] **9**, 13.
4) Ann. chim. phys. [5] **9**, 23.
5) Ann. chim. phys. [5] **9**, 70.
6) Ann. chim. phys. [5] **9**, 165; Compt. rend. **82**, 24.
7) Ann. chim. phys. [5] **9**, 289.
8) Ann. chim. phys. [5] **9**, 292; Compt. rend. **82**, 122.
9) Ann. chim. phys. [5] **9**, 297; Compt. rend. **82**, 185.
10) Ann. chim. phys. [5] **9**, 307; Compt. rend. **82**, 243.
11) Ann. chim. phys. [5] **9**, 316.
12) Ann. chim. phys. [5] **9**, 328; Compt. rend. **82**, 293.
13) Ann. chim. phys. [5] **9**, 338; Compt. rend. **82**, 356.
14) Ann. chim. phys. [5] **9**, 346; Compt. rend. **82**, 397.
15) Ann. chim. phys. [5] **9**, 348; Compt. rend. **82**, 399.
16) Compt. rend. **82**, 400.
17) Ann. chim. phys. [5] **9**, 174; Compt. rend. **82**, 119.
18) Bull. soc. chim. **26**, 113; Compt. rend. **82**, 932.
19) Compt. rend. **83**, 413.
20) Compt. rend. **83**, 416.
21) Compt. rend. **83**, 473.
22) Ann. chim. phys. [5] **9**, 56.
23) Ann. chim. phys. [5] **9**, 5.
24) Ann. chim. phys. [5] **9**, 33.

Lösen, Schmelzen, Verdampfen, Erstarren.

N. Flawitzky [1]) deducirt aus der Formel der mechanischen Wärmetheorie die empirisch von Bourdin aufgestellte Formel $T=C\sqrt{\delta}$ [2]), in welcher die directe Proportionalität zwischen den absoluten Siedetemperaturen homologer Kohlenwasserstoffe sowie Aether und den Quadratwurzeln aus deren Dampfdichten, einen Ausdruck findet.

F. Guthrie [3]) hat seine Untersuchungen über **Salzlösungen und gebundenes Wasser** fortgesetzt. Vf. untersuchte das Verhalten gemischter Salzlösungen als Kryogene und Kryohydrate. [Unter Kryogen versteht er ein Mittel um Temperaturen unter 0° zu erzeugen, unter Kryohydrat die Verbindung eines Salzes mit Wasser, die nur bei einer bestimmten Temperatur unter 0° fest (krystallinisch) ist].

Die folgende Tabelle enthält die Resultate, welche er erhielt, wenn er zwei Salze nach äquivalenten Mengen mischte.

Gemischte Salze.	Erstarrungstemperatur jedes der beiden Bestandtheile als Kryohydrat.		Erstarrungstemp. des Gemenges als Kryohydrat.	Niedrigste Temp. des Gemenges als Kryogen.
(a) (b)	(a)	(b)	(a+b)	(a+b)
1. KNO^3+NaNO^3	— 2,6	—17,5	—17	—16,8
2. $KCl+NaCl$	—11,4	—22,0	—21	—21,8
3. $KCl+NH^4Cl$	—11,4	—15,0	—17	—18
4. $Ba(NO^3)^2+Sr(NO^3)^2$	— 0,8	— 6,0	— 4,3	— 5,8
5. $BaCl^2+SrCl^2$	— 8,0	—17,0	—18	—16,7
6. $(NH^4)^2SO^4+Na^2SO^4$	—17,0	— 0,7	— 7	—16
7. $2KNO^3+Na^2SO^4$	— 2,6	— 0,7	— 5	—
8. $2NaNO^3+K^2SO^4$	—17,5	— 1,2	— 5	—
9. $K^2SO^4+2NaCl$	— 1,2	—22,0	—12,5	-

Ferner beschäftigte sich der Verf. mit der Untersuchung der Löslichkeit von Salzen in Wasser unter 0°. Er fand, dass beim Abkühlen einer Salzlösung [4]), deren Temperatur schon vorher um den Bruchtheil eines Grades unter 0 ist, je nach der Concentration der Lösung, einer der drei nachstehenden Fälle eintritt.

1) In allen Lösungen, die weniger Salz als das Kryohydrat enthalten, wird Eis abgeschieden und zwar bei Temperaturen die um so niedriger liegen je concentrirter die Lösung ist.

2) In Lösungen von einem bestimmten Gehalt (dem des Kryo-

1) Berl. Ber. **9,** 1607.

2) T die absoluten Siedetemperaturen, δ die Dichten (H=1).

3) Phil. Mag. [5] **1,** 49; 354; 446; **2,** 211; im Auszug Pogg. Ann. Beibl. **1,** 1.

4) Verf. untersuchte auch einige Salzgemenge.

hydrats) bildet sich bei einer gewissen Temperatur eine Verbindung von Salz und Wasser, die als Ganzes erstarrt: Kryohydrat.

3) Wenn Lösungen, welche concentrirter als das Kryohydrat sind, unter 0° abgekühlt werden, so scheidet sich entweder das wasserfreie Salz oder ein Hydrat ab, das mehr Salz enthält als das Kryohydrat.

Im Anschluss an die Salze hat F. G. auch noch einige Colloïde (Gummi arabicum, Eiweiss, Gelatine) untersucht. Bezüglich der hiebei gefundenen Resultate, sowie sämmtlicher an seine Versuche geknüpften Betrachtungen muss auf die Originalabhandlungen des Vf. verwiesen werden.

Das Prinzip der ungleichen Moleculzustände, angewandt zur Erklärung der übersättigten Lösungen, der überschmolzenen Körper, der Siedeverzüge, der spontanen Explosionen und des Krystallinischwerdens amorpher Körper von L. Pfaundler [1]).

Ueber übersättigte Salzlösungen von J. G. Grenfell [2]).

Ueber das Wesen des weichen oder halbflüssigen Aggregatzustandes; über Regelation und Rekrystallisation von L. Pfaundler [3]).

Neue Methode, die Schmelzpunkte der Metalle, sowie auch anderer die Wärme schlecht leitender Stoffe mit Genauigkeit zu bestimmen von C. Himly [4]).

Bestimmung des Schmelzpunktes, der Wärmecapicität und latenten Schmelzwärme des unterschwefligsauren Natriums von Anton v. Trentinaglia [5]).

Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte, vornehmlich derjenigen metallischer Salze von Thomas Carnelley [6]).

Verdunstung von Flüssigkeiten in Gasen von W. Kirchmann [7]).

Verdampfung überhitzter Flüssigkeiten von D. Gernez [8]).

Das Welter'sche Gesetz und die latente Vergasungswärme des Kohlenstoffs von G. Bethke und F. Lürmann [9]).

Ueber die Bestimmung des Erstarrungspunktes der Flüssigkeiten, insbesondere des Schwefels von D. Gernez [10]).

---

1) Wien. Ber. **73,** II, 574.
2) R. Soc. Proc. **25,** 124.
3) Wien. Ber. **73,** II, 249.
4) Dingl. pol. J. **220,** 529.
5) Wien. Ber. **72,** II, 669.
6) Ch. Soc. J. 1876, **1,** 489; Ch. News. **34,** 281.
7) Arch. Pharm. [3], **9,** 423.
8) Ann. chim. phys. [5] **7,** 113.
9) Dingl. pol. J. **220,** 182; aus Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, 1875, 645.
10) Compt. rend. **82,** 1151.

Dampfdichtebestimmung.

Ueber die Ursache des Fehlers, welcher die Anwendung des Gesetzes der Mischung von Dämpfen, bei der Dampfdichtebestimmung mit sich bringt von L. Troost und P. Hautefeuille [1]).

Kritische Untersuchungen über gewisse Methoden der Dampfdichtebestimmung und die Folgerungen die sich daraus ziehen lassen, von L. Troost und P. Hautefeuille [2]).

V. Meyer [3]) beschreibt ein **Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte hochsiedender Körper** bei der Siedetemperatur des Schwefels; das Prinzip dieses Verfahrens beruht darauf, an Stelle des Quecksilbers eine nicht flüchtige Substanz — die Wood'sche Metalllegirung — anzuwenden, eine kleine genau abgewogene Probe der Substanz (ca. 0,05 Grm.) in einem von dem Wood'schen Metall ganz erfüllten Gefäss zu verdampfen, und aus dem Gewichte der verdrängten Sperrflüssigkeit das Volumen des Dampfes zu ermitteln.

Denkt man sich eine Kugelröhre aus schwerschmelzbarem Glase mit der Legirung von bestimmter Temperatur (100°) ganz gefüllt, in die Kugel eine abgewogene Substanzprobe eingeführt und darauf das Ganze in ein Bad von kochendem Schwefel gebracht, so ist die Menge des aus der Röhre ausfliessenden Metalls bedingt: erstens durch die Ausdehnung, die das Metall in Glasgefässen beim Erhitzen von 100° bis auf 444° erleidet und zweitens durch das Volumen des gebildeten Dampfes der Substanz. Hat man nun ein für alle Mal den Gewichtsverlust, den je 1 Gr. der Legirung durch Erhitzen von 100 bis 444° in bei 100° ganz gefüllten Gefässen durch Ausfliessen erleidet, sowie das spec. Gew. des Metalls bei 444° bestimmt [4]), so ergibt sich aus den Wägungen 1) der Substanz, 2) der Gesammtmenge angewandten Metalls, 3) der Menge ausgeflossenen Metalls, endlich unter Berücksichtigung des Druckes und der Temperatur (die immer = 444° ist), die Dampfdichte der Substanz.

Bezüglich der Details der Ausführung der neuen Dampfdichtebestimmung muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Ueber die **Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere** theilt A. W. Hofmann [5]) einige Erfahrungen mit, welche die

---

1) Compt. rend. **83**, 975.
2) Compt. rend. **83**, 220.
3) Berl. Ber. **9**, 1216.
4) Vf. fand für diese beiden Constanten der Wood'schen Legirung folgende Werthe:
1. 1 Grm. der Legirung verliert beim Erhitzen von 100° auf 444° in Glasgefässen 0,036 Grm.
2. 1 Grm. der Legirung von 444° nimmt ein Volum von 0,1092^cc. ein.
5) Berl. Ber. **9**, 1304.

Handhabung seines Apparates erleichtern: 1) kann man die Versuche in nicht graduirten Röhren ausführen, in der Weise, dass man der Einstellung des Pendelkathetometers entsprechend, einen Papierstreifen auf die Barometerröhre klebt, die Röhre alsdann bis zu dieser Marke mit Quecksilber füllt und das Gewicht dieser Quecksilbersäule bestimmt; der Quotient des Gewichts in Grammen durch das Volumgewicht des Quecksilbers gibt das von dem Dampf eingenommene Volum mit hinreichender Schärfe.

2) Werden mehrere Methoden mitgetheilt, um die Drucksäule bei einer einheitlichen Temperatur zu beobachten; am einfachsten erreicht man diesen Zweck dadurch, dass man, sobald die Quecksilbersäule in dem Rohre stationär geworden ist, mittelst einer Kautschukplatte, welche mit einem über den Spiegel des Quecksilbers hervorragendem Eisengriffe versehen ist, die Mündung des Rohrs schliesst, wodurch das Quecksilber in der Röhre von dem in der Wanne getrennt wird. Man lässt nun den Apparat erkalten und liest dann die Höhe der Quecksilbersäule ab, welche die gleichförmige Temperatur der Luft angenommen.

3) Theilt Verf. noch eine Vereinfachung des Apparates für die Erzeugung des die Barometerröhre umspülenden Dampfstromes mit; diese Modification, welche nur bei Anwendung des Dampfes höher siedender Flüssigkeiten (Anilin, namentlich aber des schwieriger zu beschaffenden Toluidins, Xylidins, Benzoësäure-, Methyl-, Aethyl-, Amyläthers etc.) erforderlich wird, besteht im Wesentlichen darin, dass man den Dampf von unten in den Mantel strömen und die sich verdichtende Flüssigkeit in den Siedekolben zurückfliessen lässt. Bei dieser Disposition des Apparates sind 100 bis 150 Cbcm. Flüssigkeit hinreichend.

J. W. Brühl [1]) gibt eine Modification des Hofmannschen Verfahrens der **Dampfdichtebestimmung** an, welche darauf beruht, bei Anwendung möglichst geringer Stoffmengen (10 bis 20 Mgrm.) das Vacuum so gross, als es die Handlichkeit des Apparates erlaubt, zu machen. Auch er wendet ein graduirtes Rohr an (s. Hofmann vorher); der Inhalt jenes Vacuums wird bis zu einer Marke genau bestimmt; von dieser Marke an wird das Rohr mit einem kleinen Glascylinder mit bekanntem Inhalt nach der Mündung zu calibrirt; aus dieser Calibrirung berechnet sich der Cubikinhalt von 1 Mm. Rohrlänge. Das Volumen eines abgesperrten Dampfes wird nun bestimmt, wenn die in Mm. ausgedrückte Entfernung der Quecksilberkuppe von der Marke mit dem Cubikinhalt von 1 Mm. Rohrlänge multiplicirt und dieses Produkt zu dem ein für alle Mal

---

1) Berl. Ber. 9, 1368.

bestimmten Volumen (des Vacuums) addirt wird. Die Bestimmung der Dampfdichte wird so ausgeführt, dass man die Röhre, ohne die Substanz einzuführen, erhitzt und nachdem die Höhe b der Quecksilbersäule constant geworden, diese misst; man lässt hierauf etwas erkalten, führt die Substanz ein und liest die Höhe b_1 der Säule, sowie das Volumen v des Dampfes ab. Die Spannung, welche die untersuchte Substanz beim Verdampfen bewirkt, ausgedrückt in Mm. Quecksilber von 0° berechnet sich nun, vorausgesetzt, dass Barometerstand und Temperatur t während des Versuchs ungeändert blieben, aus der Gleichung:

$$B = \frac{b - b^1}{1 + 1,000181 . t}$$

Eine kleine Verbesserung am Hofmann'schen Apparat beschreibt C. Engler [1]), die darin besteht, dass er bei hochsiedenden Substanzen Naphtalindampf zum Erhitzen der Barometerleere anwendet. Um das Erstarren des Naphtalins auf dem anfangs kalten Mantel zu verhindern wird dieser mit einem zweiten Rohr umhüllt, der Raum zwischen beiden Mänteln wird mit einer hochsiedenden Flüssigkeit umhüllt und diese nun mittelst eines Röhrenansatzes auf ca. 200° erhitzt und hiemit der innere Mantel und das Barometerrohr vorgewärmt.

Verbrennungserscheinungen.

E. v. Meyer [2]) kommt durch eine Reihe von Versuchen über die **Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds** zu dem Resultate, dass wie bei der Verpuffung so auch bei der langsamen Oxydation eines Gemisches dieser Gase durch Platin, die in bestimmten Zeiträumen entstandenen Quantitäten Wasser und Kohlensäure in einfachen molecularen Verhältnissen zu einander stehen. Bei der Verpuffung jedoch wird die Affinität des Kohlenoxyds zum Sauerstoff von der des Wasserstoffs um das 3,14fache übertroffen, während bei der langsamen Oxydation mittelst Platins der Sauerstoff zu Kohlenoxyd eine 7—8 Mal grössere Affinität äussert als zu Wasserstoff. Die Gegenwart indifferenter Gase erhöht die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff, sei es, dass die Oxydation durch Verpuffung oder durch Platin erfolge. Die Erhöhung der Temperatur vergrössert die Affinität des Wasserstoffs im Verhältniss zu der des Kohlenoxyds. Verf. sucht diese Erscheinungen mechanisch und mit Hilfe der neueren Gastheorie zu deuten.

---

1) Berl. Ber. **9,** 1419.

2) J. pr. Ch. **13,** 121.

Ueber Gasbrenner von John Pattinson [1]).

Ueber den Einfluss des **Druckes auf Verbrennungserscheinungen** berichtet V. Wartha [2]). Verf. kommt im Widerspruch mit E. Frankland [3]) zu der Ansicht, dass der Verbrennungsconsum einer Kerze dem Drucke umgekehrt proportional wächst. Unter einem Luftdruck von 1,m95 verbrannten per Stunde durchschnittlich 8,6 Gr. einer Stearinkerze, welche in freier Luft eine stündliche Gewichtsabnahme von ca. 9,9 Gr. zeigte. In verdünnter Luft nimmt die Leuchtkraft der Flamme ab, die Grösse der letzteren dagegen zu, so dass bei einem Druck von 0,m09 die Leuchtkraft ganz verschwunden, der Umfang der Flamme aber um das dreifache gewachsen ist.

A. Mitscherlich [4] beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des **Verbrennungspunkts.**

Studien über explosive Körper von Noble [5]).

Zur Geschichte der explosiven Körper von Berthelot [6]).

Ueber die Explosion des Schiesspulvers von Berthelot [7]).

Bericht über die Abhandlungen von Noble und Abel: Untersuchungen über Schiesspulver, von Morin und Berthelot [8]).

Dissociation.

A. Horstmann [9]) wiederholt die Versuche von F. Isambert [10]) über die **Dissociation von Chlorsilberammoniak** und bestätigt im Wesentlichen die Angaben dieses Forschers. Die Versuche H's. liefern eine neue Stütze für den von Debray aufgestellten Satz, dass der Gleichgewichtsdruck unabhängig von dem Grade der Zersetzung ist und nur von der Temperatur abhängt, und sie finden eine genügende Erklärung durch die von H. aufgestellte Dissociationstheorie fester Körper. Die nachstehende Tabelle enthält die Werthe der Gleichgewichtsspannung für die beiden Verbindungsstufen des Chlorsilberammoniaks.

1) Ch. News. **33,** 114.
2) J. pr. Ch. **14,** 84.
3) Liebig's Jahresber. 1861, 89.
4) Berl. Ber. **9,** 1171.
5) Phil. Transact. **165,** 49.
6) Ann. chim. phys. [5] **9,** 145.
7) Compt. rend. **82,** 469.
8) Compt. rend. **82,** 487; Dingl. pol. J. **221,** 43.
9) Berl. Ber. **9,** 749.
10) Compt. rend. **64,** 1259.

Dissociationsspannung

Temp. C°	von $AgCl, 3NH^3$ — Druck in Millimetern.	$2AgCl, 3NH^3$ — Druck in Millimetern.
6		22.0
7		$23.4^{1.4}$
8	432	$24.9^{1.5}$
9	446^{14}	$26.5^{1.6}$
10	465^{19}	$28.2^{1.7}$
11	491^{26}	$30.0^{1.8}$
12	520^{29}	$31.9^{1.9}$
13	551^{31}	$33.9^{2.0}$
14	584^{33}	$36.0^{2.1}$
15	618^{34}	$38.3^{2.3}$
16	653^{35}	$40.9^{2.6}$
17	688^{35}	$43.7^{2.8}$
18	723^{35}	$46.6^{3.0}$
19	758^{35}	$49.6^{3.0}$
20	793^{35}	$52.6^{3.0}$
21	829^{36}	$55.6^{3.0}$

Optische Untersuchungen.

Eine **Theorie des Leuchtens der Flammen** gründet W. A. Nippoldt [1]) auf die experimentellen Untersuchungen verschiedener Forscher; er versucht auf Grundlage der mechanischen Wärmetheorie die Ursache des Leuchtens der Flammen durch Aufstellung des Satzes zu erklären: Die Intensität des Leuchtens ist proportional der Zahl der glühenden Moleküle. Unter Glühen versteht der Verf. Molekularschwingungen von grosser lebendiger Kraft, aber solchen Schwingungsdauern, welche innerhalb des sichtbaren Theils des Spectrums fallen. Er zeigt hierauf, dass seine Ansichten mit den älteren Davy'schen leicht in Einklang gebracht werden können.

Theorie der leuchtenden Flammen von K. Heumann [2]).

W. Gibbs [3]) führt eine neue optische, die **„interferente Constante“** ein, von der er hofft, dass sie zweckmässig zur Erkennung der Reinheit der Flüssigkeitsmischungen dienen könne.

Ueber Vogel's Farbentheorie von Carey Lea [4]).

Metachromismus von W. Ackroyd [5]).

1) C.Bl. 1876, 654.
2) Arch. sc. ph. nat. **56**, 286; Ann. Ch. **181**, 129; **182**, 1; **183**, 102; Dingl. pol. J. **221**, 263.
3) Berl. Ber. **9**, 183.
4) Sill. amer. J. **11**, 48.
5) Ch. News. **33**, 60; **34**, 75.

Spectroscopie.

Theorie der **Spectra**, von Lockyer [1]).

Neue Methode der Spectroscopie von Lockyer [2]).

Beobachtung der ultrarothen Parthien des Sonnenspectrums mit Hilfe der Phosphorescenz von E. Becquerel [3]).

Spectroscop mit fluorescirendem Oculare von J. L. Soret [4]).

Zur **objectiven Darstellung des Sonnenspectrums** ersetzt F. Kepler [5]) die Linse durch einen, hinter dem Prisma befindlichen Hohlspiegel, welcher die Strahlen ein zweites Mal in umgekehrter Richtung durch dasselbe Prisma auf die Fläche zurücksendet, in welcher sich der Spalt befindet. Auf diese Weise erzielt man mit einer gegebenen Anzahl Prismen den doppelten Effekt.

Untersuchungen über die Spectra der Metalloïde von A. J. Angstroem und F. R. Thalen [6]).

Die **Absorptionsspectren des Jods** wurden von J. Conroy [7]) untersucht. Er fand, dass Jod in dünnen Blättchen, flüssiges Jod und braunrothe Jodlösungen (Lösungen in Alkohol, Jodkalium, Chloroform etc.) ähnliche Absorptionsspectren geben; alle absorbiren die blauen und violetten Strahlen vollkommen; am stärksten ist die Absorption beim flüssigen Jod, etwas geringer bei festen Jodblättchen (sie erstreckt sich bei einem Blättchen von ca. 0,001015 Mm. oder weniger Dicke bis über die Linie D hinaus) und am geringsten bei den oben erwähnten Jodlösungen. Die Absorptionsspectren violetter Jodlösungen (Lösungen von J in CS^2, CCl^4, CH^3Cl, PCl^3, $SnCl^4$) unterscheiden sich von den angeführten Spectren dadurch, dass sie nur Licht von mittlerer Brechbarkeit (am stärksten die Strahlen von der Wellenlänge 450 bis 560) absorbiren und sowohl rothes als violettes Licht durchlassen. Das Absorptionsspectrum einer violetten Jodlösung gleicht dem, von Thalen [8]) beschriebenen, des Joddampfes.

Auf eine Abhandlung über die Polarisation des Lichts durch Jodkrystalle von J. Conroy [9]) muss verwiesen werden.

Die **Absorptionsspectren von Brom und Monochlorjod,** welche

1) Compt. rend. **82,** 1264.
2) Ch. News. **33,** 29.
3) Arch. sc. ph. nat. **57,** 306; Compt. rend. **83,** 249.
4) Arch. sc. ph. nat. **57,** 319.
5) Berl. Ber. **9,** 577.
6) Bull. soc. chim. **25,** 183; ausführl.: Nova Acta Societatis scientiarum Upsaliensis [3] **9,** 1875.
7) R. Soc. Proc. **25,** 46.
8) Le spectre d'absorption de la vapeur d'Iode (Upsal 1869).
9) R. Soc. Proc. **25,** 51.

Körper im Gaszustand beinahe dasselbe Moleculargewicht und dieselbe Farbe haben, wurden von H. E. Roscoe und T. E. Thorpe[1]) untersucht; obgleich die beiden Spectren eine grosse Anzahl nahezu coïncidirender Linien besitzen, sind sie doch nicht als identisch zu betrachten.

Czechowicz[2]) fand, dass in den **Spectren** von **Cl, CO, SiF^4** die Anzahl, die relative Stellung und das Aussehen der Spectrallinien variirt, je nachdem ein Inductionsapparat nach Rumkorff oder eine Holz'sche Electrisirmaschine in Anwendung kommt.

Ueber das Spectrum des Stickstoffs und dasjenige der Alkalimetalle in Geissler'schen Röhren von G. Salet[3]).

Neue Calciumlinien von Lockyer[4]), Ch. Sainte-Claire-Deville[5]).

Zur **Vergleichung von Pigmentfarben mit Spectralfarben** theilt W. v. Bezold[6]) zwei Methoden mit, welche zunächst dazu verwendet werden sollen, die Grundlagen für eine wirklich richtige in Pigmentfarben ausgeführte Farbentafel zu liefern.

Polarisation und Fluorescenz.

In zwei Abhandlungen »Zur Kenntniss des **specifischen Drehungsvermögens gelöster Substanzen**« und »über das spec. Drehungsvermögen des Camphers« theilt H. Landoldt[7]) eine Reihe von Versuchen mit, welche den Zweck haben, den Einfluss der Concentration von Lösungen optisch activer Körper in indifferenten Lösungsmitteln bei ein und derselben Temperatur (20°) auf das specifische Drehungsvermögen zu ermitteln. »Ist für eine Anzahl solcher Lösungen von verschiedener Concentration die spec. Drehung bestimmt worden, so lässt sich zunächst die Veränderlichkeit derselben am besten bei graphischer Darstellung übersehen, indem man in ein Coordinatennetz die Procentmengen an inactivem Lösungsmittel (q) als Abscissen und die entsprechenden Werthe für den beobachteten Ablenkungswinkel (α) als Ordinaten einträgt. Die Zu- und Abnahme der spec. Rotation stellt sich dann in manchen Fällen als eine gerade Linie dar, sie schreitet also proportional der Verdünnung vor und kann somit durch die Formel: $[\alpha]=A\pm Bq$ (1)

1) R. Soc. Proc. **25**, 4.
2) Berl. Ber. **9**, 1598.
3) Compt rend. **82**, 223; 274; Pogg. Ann. **158**, 329.
4) Pogg. Ann. **158**, 327; Ann. chim. phys. [5] **7**, 569; Compt. rend. **82**, 660; R. Soc. Proc. **24**, 352.
5) Compt. rend. **82**, 709.
6) Münch. Ber. 1876, 3 und Pogg. Ann. **158**, 165.
7) Berl. Ber. **9**, 901.

ausgedrückt werden, deren Constanten A und B aus den Versuchen zu berechnen sind. In anderen Fällen erhält man dagegen eine Curve und dann lässt sich die Unabhängigkeit der spec. Rotation von q durch einen Ausdruck von der Form: $[\alpha] = A \pm Bq \pm Cq^2 + \ldots$ (II) oder durch eine andere Gleichung mit mehreren Constanten ausdrücken.« Setzt man in den Formeln I und II q=0, so wird $\alpha = A$, es resultirt also die Drehung des reinen activen Körpers; diese kann bei flüssigen Körpern durch Versuche direct bestimmt werden, bei den meisten festen Körpern jedoch nicht. Landoldt untersuchte nun, in wie weit man berechtigt ist, den durch Extrapolation für die Constante A erhaltenen Werth als die spec. Drehung der reinen Substanz anzusehen. Seine Versuche ergaben folgende Resultate: »Die spec. Drehung der activen Körper erleidet bei steigender Verdünnung mit einer indifferenten Flüssigkeit keine plötzlichen, sondern stetig fortschreitende Veränderungen. Ob dieselben in einer Vermehrung oder Verminderung bestehen, hängt von der Natur der activen Substanz ab; so zeigen Terpentinöl und weinsaures Aethyl bei der Vermischung mit verschiedenen Lösungsmitteln immer eine Zunahme, Nicotin und Campher stets eine Abnahme der spec. Rotation. Auf ein und denselben activen Körper wirken aber wachsende Mengen der verschiedenen Verdünnungsmittel in ganz ungleichem Grade verändernd ein; stellt man daher die Verhältnisse graphisch dar, so resultiren Curven, welche von dem Anfangspunkt, der die Drehung der reinen Substanz berechnet, strahlenförmig auseinander gehen. Der Grad der Sicherheit, mit welcher sich das Drehungsvermögen eines reinen activen Körpers aus demjenigen seiner Lösungen berechnen lässt, ist bei jeder Substanz ein anderer und hängt von folgenden Umständen ab: a) von der Grösse der Veränderungen überhaupt, welche die Drehung der Substanz durch die inactive Flüssigkeit erleidet; b) davon ob sich die Veränderungen bei wachsendem q durch eine gerade Linie oder durch eine mehr oder minder gekrümmte Curve ausdrücken lassen; c) von der Concentration der Lösungen.. Die Versuche zeigen, dass in den Fällen wo die Formel (I) anwendbar ist, die Constante A noch bis auf wenige Zehntel Grade genau mit der wirklichen spec. Drehung der reinen Substanz übereinstimmt, wenn die Lösungen mit ungefähr dem Verdünnungsgrad q=50 beginnen; ist dagegen die Benützung der Formel (II) nöthig, so treten sofort Abweichungen von mehr als 1 Grad ein, sobald q grösser als 20 wird, d. h. sowie man Lösungen zu Grunde legt, welche weniger als etwa 80 pCt. an activer Substanz enthalten.

Aus alle dem geht hervor, dass wenn man die spec. Rotationen verschiedener activer Körper unter einander vergleichen will, dies

streng genommen nur mit den Werthen geschehen kann, welche den reinen Substanzen zukommen, und dass die Vergleichungen um so unzuverlässiger werden, je verdünnter die Lösungen sind, auf welche sich die spec. Drehungen beziehen.«

Optisches Verhalten der Chininlösungen von Draper[1]).

Ein neues **Polariscop** wird von W. G. Adams[2]) beschrieben; dasselbe hat den Vortheil eines ausgedehnten Gesichtsfeldes und es können mit diesem Instrument die Ringe und die Winkel zwischen den optischen Axen zweiaxiger Krystalle gemessen werden.

Ueber das Krystallsystem mehrerer, optische Anomalien zeigender Substanzen; Theorie der Zusammenfügung der Krystalle; Isomorphismus von E. Mallard[3]).

G. Berthold[4]) theilt eine Reihe von, zum Theil in Vergessenheit gerathener, Beobachtungen älterer Forscher (Monardes, Kircher, Boyle, Grimaldi, Newton u. s. w.) über Fluorescenzerscheinungen mit.

Ueber den Einfluss des Eosins auf die **photographische Wirkung** der Sonnenspectrums auf das Silberbromid und Silberbromjodid von J. Waterhouse[5]).

Chemische Wirkungen des Sonnenspectrums auf die Silberhaloïdsalze von H. Vogel[6]).

Electricität.

L. Dossios[7]) sucht nachzuweisen, dass die electrochemische Theorie auch heute als Ausdruck einer grossen Anzahl von Thatsachen angesehen werden kann.

Ueber die electromotorischen Kräfte hervorgebracht durch den Contact von Flüssigkeiten, welche durch cappillare Scheidewände von einander getrennt sind von Becquerel[8]).

Ueber die durch Entladung eines Inductionsapparates hervorgebrachten chemischen Wirkungen von Becquerel[9]).

Ueber die Bildung und Zersetzung binärer Verbindungen durch die dunkle electrische Entladung von Berthelot[10]).

---

1) Sill. amer. J. **11**, 42.
2) Phil. Mag. [4] **50**, 13 und Pogg. Ann. **157**, 297.
3) Compt. rend. **82**, 1063; 1164.
4) Pogg. Ann. **158**, 620.
5) Pogg. Ann. **159**, 616.
6) Arch. sc. ph. nat. **55**, 276; Pogg. Ann. **158**, 218.
7) Tagbl. 1876, 77 u. Berl. Ber. **9**, 1792.
8) Compt. rend. **82**, 1007.
9) Compt. rend. **82**, 353.
10) Bull. soc. chim. **26**, 101; Compt. rend. **82**, 1360.

Neue Untersuchungen über chemische Erscheinungen, hervorgebracht durch Funkenelectricität von Berthelot [1]).

Ueber die Absorption freien und reinen Stickstoffs durch organische Materie bei gewöhnlicher Temperatur (Berthelot [2])). Absorption von freiem Stickstoff und Wasserstoff unter dem Einfluss der dunklen electrischen Entladung (Berthelot [3])).

Ueber Polarisation der Electroden in luftfreiem Wasser von A. Flemming [4]).

Ueber einige merkwürdige Erscheinungen in Geissler'schen Röhren von Edm. Reitlinger [5]).

Ueber das galvanische Verhalten des Goldes und eine neue Art Nobili'scher Ringe von Schiel [6]).

Metallisation organischer Substanzen um dieselben zur Aufnahme galvanischer Niederschläge tauglich zu machen von P. Cazeneuve [7]).

Warren de la Rue und H. W. Müller [8]) beschreiben eine neue Modification ihrer 1868 [9]) beschriebenen **Chlorsilberbatterie**; die neue Batterie besteht aus 3240 Elementen und ihre electromotorische Kraft verhält sich zu der Daniell'schen wie 1,03 : 1. Die Wirkung dieser Batterie ist merkwürdig constant; sie kann daher lange Zeit zu Versuchen mit Geissler'schen Röhren gebraucht werden. In Röhren von 2,54 Cm. Durchmesser durchläuft der Strom einen Abstand von 81 Cm. zwischen den Polen mit Leichtigkeit [10]).

Die Verf. schalteten zu diesen Versuchen regulirbare Widerstände in den Strom ein, mittelst welcher es ihnen in mehreren Fällen gelang, die Schichtung so permanent zu machen, dass sie sich photographiren liess.

Die **Bunsen'sche Batterie** hat durch W. Gibbs [11]), zwei Veränderungen erfahren, welche beide die Vermeidung schädlicher Dämpfe bezwecken. In dem einen Falle wurde die Salpetersäure durch eine Lösung von Kaliumbichromat in Salpetersäure ersetzt, im andern befindet sich die Kohle in einer conc. Lösung von Ammoniumnitrat in Salpetersäure.

---

1) Compt. rend. **83**, 933.
2) Bull. soc. chim. **26**, 58; Compt. rend. **82**, 1283; siehe auch diesen Bericht pag. 21.
3) Bull. soc. chim. **26**, 98; Compt. rend. **82**, 1357.
4) Ch. News **33**, 52.
5) Wien. Ber. **73**, II, 685.
6) Pogg. Ann. **159**, 493.
7) Compt. rend. **82**, 1341.
8) Compt. rend. **81**, 686 und Pogg. Ann. **157**, 290.
9) Compt. rend. **67**, 794.
10) Compt. rend. **81**, 746 und Pogg. Ann. **157**, 294.
11) Berl. Ber. **9**, 186.

Ueber die in der galvanischen Kette stattfindende Vertheilung des positiven Metalls an zwei Säuren von F. Fuchs [1]).

Das electrische Leitungsvermögen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, der Schwefel-, Phosphor-, Oxal-, Wein- und Essigsäure in wässerigen Lösungen wurde von F. Kohlrausch [2]) sehr eingehend untersucht. Die an der Schwefelsäure und Essigsäure gemachten Beobachtungen führen den Verf. zu der Vermuthung, dass eine Flüssigkeit, welche nur aus einer chemischen Verbindung besteht, dem electrischen Strome stets einen grossen Widerstand entgegensetzt, und dass erst durch die Mischung verschiedener Flüssigkeiten (z. B. Säure und Wasser) ein guter Leiter entsteht. Auch die untersuchten einbasischen unorganischen Säuren liefern ein interessantes Resultat durch die Uebereinstimmung der Leitungsvermögen von Lösungen, welche eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten. Bemerkenswerth ist, dass die Salzsäure nicht, wie diess Grotrian [3]) früher angegeben hatte, eine Ausnahmestellung einnimmt; der Unterschied klärte sich nach einer Mittheilung Grotrians [4]) durch einen in der Abschrift untergelaufenen Irrthum auf.

Die nachfolgende Tabelle enthält einige der von Kohlrausch gemachten auf runde Procentgehalte der Lösungen umgerechnete Beobachtungen.

In der vorletzten Spalte findet sich das Leitungsvermögen K^{18} bei 18°, die Zahlen der letzten Spalte bedeuten den mittleren Zuwachs des Leitungsvermögens für 1° zwischen 18 und 26°, ausgedrückt in Theilen des Leitungsvermögens bei 18°.

Lösung.	Spec. Gewicht.	$10^8 K^{18}$	$\frac{\Delta K}{K^{18}}$
HCl		Salzsäure.	
Proc.			
5	1,0242	3693	0,0159
10	1,0490	5902	0,0157
⋮	⋮	⋮	⋮
30	1,1524	6200	0,0153
HBr		Bromwasserstoff.	
5	1,0322	1789	0,0153
10	1,0669	3327	0,0153
JH		Jodwasserstoff.	
5	1,0370	1249	0,0158

1) Pogg. Ann. **159**, 486.
2) Pogg. Ann. **159**, 233.
3) Pogg. Ann. **151**, 378 und Jahresb. f. r. Ch. 1874, 23.
4) Pogg. Ann. **158**, 169.

Lösung.	Spec. Gewicht.	$10^8 K^{18}$	$\frac{\Delta K}{K^{18}}$
H^2SO^4		Schwefelsäure.	
5	1,0331	1952	0,0121
10	1,0673	3665	0,0128
15	1,1036	5084	0,0136
:	:	:	:
50	1,3984	5055	0,0193
:	:	:	:
90	1,8167	1005	0,0320
95	1,8368	958	0,0279
97	1,8390	750	0,0286
99,4	1,8354	80	0,0400
$C^2H^4O^2$		Essigsäure.	
5	1,0058	11,47	0,0163
10	1,0133	14,30	0,0169
15	1,0195	15,18	0,0174
:	:	:	:
50	1,0600	6,93	0,0194
:	:	:	:
70	1,0685	2,20	0,0210
75	1,0693	1,37	0,0210
80	1,0690	0,76	0,0210
99,7	1,0485	0,0004	
$C^4H^6O^6$		Weinsäure.	
5	1,0216	56,2	0,0186
:	:	:	:
50	1,2672	49,9	0,0265
H^3PO^4		Phosphorsäure.	
5	1,0270	292	0,0100
10	1.0548	531	0,0104
:	:	:	:
50	1,3328	1943	0,0174
:			
80	1,6192	917	0,0309
85	1,6763	730	0.0350
87	1,7001	663	0,0372.

Gelegentlich einer Untersuchung über das **electrische Leitungsvermögen des geschmolzenen Selens** beobachtete R. J. Moss [1]), dass eine Stange dieses Elementes, welche sich in einer, mit dem Vacuum einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe in Verbindung

1) R. Soc. Proc. **25**, 22.

stehenden, zugeschmolzenen Glasröhre befand, nach 4 Tagen ein bedeutend höheres Leitungsvermögen erlangt hatte, als das reine Selen unter den günstigsten Bedingungen je erreicht. Die weitere Untersuchung ergab, dass diese Erscheinung ihren Grund darin hat, dass sich auf der Oberfläche des Selens Quecksilber condensirt, welches jedoch weder chemisch (als freies Hg) noch durch das Mikroskop nachgewiesen werden kann; auch kann die leitende Oberfläche nicht durch Reiben entfernt werden.

A. Tribe [1]) theilt eine Reihe experimenteller Beiträge zur **Theorie der Electrolyse** mit.

Electrische Leitung und Electrolyse in chemischen Verbindungen von L. Bleekrode [2]).

J. H. Gladstone und A. Tribe [3]) beobachtete, dass die neutrale Lösung des **Chlorides** eines **Alkali-** oder eines **Alkalierdmetalls** durch ein **Platin-Magnesiumelement** in der Weise zerlegt wird, dass sich Chlormagnesium bildet, während an dem Platinpole sich Wasserstoff entwickelt und Aetzalkali sich abscheidet. Wird das Magnesiumblech durch Zink ersetzt, so findet die Reaction in gleicher Weise, nur viel schwächer statt.

Untersuchung über die Bildung galvanischer Niederschläge von Aluminium, Magnesium, Cadmium, Wismuth, Antimon und Palladium von Arm. Bertrand [4]).

O. Loiseau [5]) beschreibt eine verbesserte Methode der **electrolytischen Bestimmung des Kupfers**, welche sich besonders zweckmässig erweist bei Analysen von Kupfer-Nickelverbindungen. Hieran knüpft Vf. eine Beschreibung der Clamond'schen thermoelectrischen Säule (vgl. C. Bl. **1875**, 497; 527), welche in verschiedenen galvanoplastischen und electrotypischen Anlagen mit bestem Erfolg angewendet wurde.

---

1) R. Soc. Proc. **24**, 308; Ch. News **33**, 213.
2) R. Soc. Proc. **25**, 322.
3) R. Soc. Proc. **24**, 47.
4) Compt. rend. **83**, 854.
5) C.Bl. 1876, 29.

Anhang.

Apparate, Vorlesungsversuche.

N. C. Buck, eine einfache Filtrirpumpe (Amer. Ch. 6, 371).

E. Hart, Filter für Schwefelsäure (Amer. Ch. 6, 284).

C. Bulk, einfacher Scheidetrichter (Berl. Ber. 9, 1898).

C. Bulk, einfache Saug- und Druck-Luftpumpe (Berl. Ber. 9, 1871).

B. Tollens, über Verbesserung der käuflichen Bunsen'schen Filtrirpumpen (Berl. Ber. 9, 1539).

Hermann Fischer, Wasserstrahlpumpe zum Aussaugen von Luft (Berl. Ber. 9, 747).

Nicolae Teclu, Dampfstrahlluftpumpe (Pogg. Ann. Ergb. 8, 174).

Sourdat, Centrifuge für chemische Laboratorien (Dingl. pol. J. 222, 85).

Ernest Francis, über die Anwendung der Sprengel'schen Pumpe beim Füllen von Barometer- und Thermometerröhren mit Quecksilber (Ch. News 33, 68).

E. Drechsel, neue Waschflasche (J. pr. Ch, 13, 479).

Rob. Muencke, Gaswaschapparat als Aufsatz für Gasentwicklungsgefässe (Z. anal. Ch. 15, 62); eine andere Waschflasche (Dingl. pol. J. 221, 138).

Fr. Bode, verbesserte Schluckflasche (Dingl. pol. J. 220, 538).

Carl Antolik, verbesserter Giftheber (Pogg. Ann. 158, 618).

Wilh. Thörner, ein geeigneter Apparat zur fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume (Berl. Ber. 9, 1868).

E. ter Meer, Retorte zur Destillation organisch-saurer Calciumsalze, behufs Darstellung von Ketonen oder Aldehyden (Berl. Ber. 9, 844).

Lecoq de Boisbaudran, neue Hähne von Glas und Kork (Bull. soc. chem. 25. 639).

T. Blodgett Britton, verbesserte Büretten (Amer. Ch. 7, 50).

M. J. Dietl, einfacher Bürettenhalter (Z. anal. Ch. 15, 186).

Rob. Muencke, Bürettenstativ (Dingl. pol. J. 222, 465).

Paul Wagner, Bemerkungen über das neue Azotometer nach Knop (Z. anal. Ch. **15**, 250).

J. Galley Blackley, eine neue und bequeme Form von Urometer für klinischen Gebrauch (Ch. Soc. J. 1876, **1**, 466).

P. Casamajor, Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat (Ch. News **33**, 67).

Clemens Winkler, ein zweckmässiger Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat (Z. anal. Ch. **15**, 285; Dingl. pol. J. **222**, 86).

William Griffin, Beschreibung einer neuen Gasflasche und die Anordnung eines Apparates zur Anwendung des Schwefelwasserstoffs (Ch. News **34**, 280).

F. W. Raoult, einfacher Apparat zur Analyse von Gasgemischen mit Hilfe absorbirender Flüssigkeiten (Compt. rend. **82**, 844).

J. Hirschwald, Gasapparate für quantitative Löthrohrproben (C. Bl. 1876, 359; Z. anal. Ch. **15**, 315; Dingl. pol. J. **221**, 136).

F. J. M. Page, eine einfache Form von Gasregulator (Ch. Soc. J. 1876, **1**, 24). Thomas Fletcher, dessgleichen (Ch. Soc. J. 1876, **1**, 488).

P. Casamajor, Utensilien zu Löthrohrreactionen (Ch. News **33**, 50).

A. Dobroslawin, Ersatz der zugeschmolzenen Röhren, die beim Erhitzen von Substanzen über ihren Siedepunkt dienen (Berl. Ber. **9**, 76).

Rob. Muenke, Verbrennungsofen für Elementaranalysen (Dingl. pol. J. **221**, 354).

C. J. H. W., Verbrennungsröhren von Platin (Ch. News **34**, 67). W. Douglas Herman, dessgleichen (Ch. News **34**, 81).

Rob. Muenke, Gebläselampen mit erwärmter Luft (Dingl. pol. J. **222**, 565).

Arzberger, Präcisionswage mit einer Vorrichtung zum Umwechseln der Gewichte bei geschlossenem Wagekasten (Dingl. pol. J. **219**, 402).

Siegfried Stein, über Herstellung von Wagebalken, Thermometern und Kreistheilscheiben aus Bergkrystall (Berl. Ber. **9**, 1824).

E. Fleischer, über graduirte Aräometer nach specifischem Gewicht (Dingl. pol. J. **222**, 159).

Ph. Hess, über hydrostatische Aräometer (Dingl. pol. J. **221**, 139).

B. Hirsch, neues Aräometer und über die gebräuchlichen Aräometer (Arch. Pharm. [3], **9**, 107; Dingl. pol. J. **222**, 156).

A. Wagner, Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichtes des Leuchtgases (Dingl. pol. J. **221**, 139).

H. Landolt, Anwendung des Projectionsapparates in chemischen Vorlesungen (Berl. Ber. **9**, 1849).

B. Delachanal und A. Mermet, nouveau tube spectroelectrique (Bull. soc. chim. **25**, 194).

Duclaux, Minimumthermometer (Dingl. pol. J. **222**, 89; aus Bulletin de la Société d'Encouragement: Mai 1876 p. 275).

E. Reichert, verbessertes Bunsen'sches Eiscalorimeter (Dingl. pol. J. **220**, 428).

J. Blair, Zink-Kohlen-Batterie (Dingl. pol. J. **219**, 180; aus Scientific American, July 1875 Seite 68).

Hermann Kämmerer, Apparat zur Erklärung der Schwefelsäurefabrikation (Berl. Ber. **9**, 1545).

Derselbe, Apparate zur Entwickelung von Chlor, Ammoniak, Salzsäure u. s. w. (Berl. Ber. **9**, 1548).

Karl Heumann, Apparat zur Demonstration der fabrikmässigen Darstellung der Schwefelsäure (Berl. Ber. **9**, 1737).

Karl Heumann, Anleitung zum **Experimentiren bei Vorlesungen** über anorganische Chemie; erste und zweite Lieferung. Braunschweig bei Vieweg 1876 und 1877.

R. Blindow, Verbrennung des Diamanten als Vorlesungsversuch (Berl. Ber. **9**, 19).

Max Rosenfeld, Vorlesungsversuche zur Demonstration der Explosion bei der Entzündung explosiver Gasgemische (Pogg. Ann. **157**, 494; **158**, 495).

V. Meyer, Vorlesungsversuch zur Demonstration der Gewichtszunahme bei der Verbrennung (Berl. Ber. **9**, 1666).

F. C. G. Müller, Vorlesungsapparat zur Synthese des Wassers (Berl. Ber. **9**, 1627).

G. Bruylants, Vorlesungsversuch um die directe Verbindung von Stickstoffoxyd mit Sauerstoff, sowie die Reaction, welche die hellrothen Dämpfe N^2O^3 und N^2O^4 mit Wasser geben, zu zeigen (Berl. Ber. **9**, 7).

Böttger, Vorlesungsversuche zur Demonstration der Ausdehnung des Wassers und zur Beobachtung der Farbenveränderung von Quecksiber- Silber- und Quecksilber-Kupferjodid beim Erwärmen (N. Rep. Ph. **25**, 625).

F. C. G. Müller, Vorlesungsversuch: Bestimmung des spec. Gewichtes der Gase (Berl. Ber. **9**, 1626).

B. Tollens, Versuche zur Demonstration der Zersetzung des Glases durch Wasser, zur Demonstation des Nachziehens von Wasser durch verdunstende Flächen (Berl. Ber. **9**, 1540 u. ff.).

Literaturnachträge zu den früheren Jahrgängen [1]).

Die Abhandlung von

W. G. Adams (Jahresb. f. r. Ch. 1875, 14) steht auch Pogg. Ann. **159,** 622.

Ira Remsen und Mase S. Southworth (Jahresb. f. r. Ch. 1875, 31) steht auch Sill. americ. J. **11,** 136.

S. P. Sadtler (Jahresber. f. r. Ch. 1875, 169) steht auch Sill. amer. J. **11,** 114.

Ira Remsen (Jahresber. f. r. Ch. 1875, 171) steht auch Sill. amer. J. **11,** 129.

H. Schiff (Jahresber. f. r. Ch. 1875, 270) steht auch Gaz. ch. it. **6,** 1.

E. D. Nölting (Jahresber. f. r. Ch. 1875, 256; 292; 370; 375; 376) steht auch Monit. scient. [3] **6,** 801.

Rembold (Jahresber. f. r. Ch. 1875, 317) steht auch Wien. Ber. **72,** II, 407.

Sagumeny oder Zagumeny (Jahresber. f. r. Ch. 1875, 332) steht auch Ann. Ch. **184,** 163.

Beckett und C. R. A. Wright (Jahresber. f. r. Ch. 1875, 341) steht auch Ch. Soc. J. 1876, **1,** 1 bis 8.

Senhofer (Jahresber. f. r. Ch. 1875, 350) steht auch Wien. Ber. **72,** II, 422.

P. Vieth (Jahresber. f. r. Ch. 1875, 353) steht auch Ann. Ch. **180,** 305.

Widnmann (Jahresber. f. r. Ch. 1875, 356) steht auch Berl. Ber. **9,** 856.

Fr. Schardinger (Jahresber. f. r. Ch. 1875, 357) steht auch Wien. Ber. **72,** II, 413.

Mauméné (Jaresber. f. r. Ch. 1876, 118) steht auch Compt. rend. **83,** 67.

---

1) Die hier aufgezählten Abhandlungen sind an den nebenbemerkten Stellen bei der Redaction erst eingelaufen, als das Manuscript zum dritten Jahrgange bereits abgeschlossen war, und konnten desshalb diese Quellen nicht mehr notirt werden. (D. Red.)

Autorenregister.

Sachregister.

Vorbemerkung: Bei Benützung bittet man zu beachten, dass im Allgemeinen angeführt sind:

Salze anorganischer Oxyde bei der Säure, z. B. salpetersaures Silber.
„ organischer Basen „ „ Base; z. B. Anilin, salzs.
Aether der Alkyle mit anorganischer Säure beim Alkyl, z. B. Aethylnitrit.
„ „ „ mit organischer „ bei der Säure, z. B. essigs. Aethyl.
„ „ Alkylene etc. stets beim Alkylen etc., z. B. Aethylendiacetat, Glycerylacetomonochlorhydrin.
Bromide, Chloride, Jodide der Metalle beim Metall, z. B. Bariumchlorid.
„ , „ , „ der organischen Radicale bei Chlor etc., z. B. Chloräthan, Dichloräthan.
Cyanide, Sulfocyanide stets bei Cyan etc., z. B. Cyanammonium, Schwefelcyanäthyl.
Monochlor-, Monobrom- etc. vgl. auch Chlor-, Brom-.

Berichtigungen.

Zum ersten Jahrgange (1873).

Seite 290 Zeile 12 von unten lies $C^{10}H^{11}O$ statt $C^{10}H^{16}O$.
» 401 » 18 » » » Barbier [2]) statt Barbier.
» 401 fehlt Citat 2) Bull. soc. chim. **20**, 497.

Zum zweiten Jahrgange (1874).

Seite 574 sind die Citatennummern im Text verwechselt. Es soll heissen: Becquerel [1]), Vogel [2]), Roscoe [3]).
» 575 Zeile 27 von unten (in der zweiten Columne) lies Carvol 381 statt Carvol 387.

Zum dritten Jahrgange (1875).

Seite 189 Zeile 23 von oben lies $C^4H^6O^3Cl^4NP$ statt $C^4N^5O^3Cl^4NP$.
» 290 » 13 von unten ist einzuschieben »Lösung von KNO^3« zwischen »verdünnte« und »Schwefelsäure«.
» 335 Zeile 7 von unten lies [3]) statt [1]).
» 335 Anmerk. lies [5] 6 statt [5] 7.
» 394 » fehlt bei Citat 4) Ann. Ch. **178**, 49.
» 487 Zeile 30 von unten (in der zweiten Columne) lies 194 statt 192.

Zum vierten Jahrgange (1876).

Seite	2	Zeile	24 und 26	von	oben	lies	Palmeri statt Palmieri.
»	2	»	25	»	»	»	Vesuvasche statt Versuche.
»	36	»	8	»	unten	»	$Bi^8Br^6O^{15}$ statt $Bi^8Br^{16}O^{15}$.
»	39	»	8	»	oben	»	weiteres statt viertes.
»	75	»	15	»	»	»	Silbersulfit statt Silbersulfid.
»	52	»	8	»	unten	»	Salpetersäure statt Salzsäure.
»	164	»	11	»	»	»	Diisopropylketon statt Aethyldiisopropylketon.
»	207	»	8	»	»	»	Ferrocyankalium statt Ferrocyancalium.

» 232 Anmerk. lies Compt rend. **82**, 380 statt Compt. rend. **82**, 176.
» 282 Zeile 18 von unten lies CHO (5 und 3) statt CHO (5).

Heidelberg. CARL WINTER's Universitätsbuchhandlung. Im Mai 1877.

GMELIN-KRAUT's
HANDBUCH DER CHEMIE.

Anorganische Chemie

in drei Bänden.

Sechste umgearbeitete Auflage.

Herausgegeben

von

Dr. Karl Kraut,

Professor der Chemie an der polytechnischen Schule in Hannover.

Mit Abbildungen in Holzschnitt.

Ausgabe in sechs Abtheilungen.

Diese *sechste Auflage* von *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie* enthält, dem bisher befolgten Plane des Werkes entsprechend, eine *vollständige, gedrängte und systematische Darstellung des gesammten chemischen Wissens bis auf unsere Zeit.* Der *allgemeine* Theil hat eine vollständige Umarbeitung erfahren. Bei Bearbeitung des *speciellen* Theils sind die Aequivalentformeln Gmelin's verlassen und die atomistische Auffassung und Schreibart in Anwendung gebracht worden. Man wird aus den erschienenen Abtheilungen ersehen, daß das Bestreben vorhanden war, trotz der sehr viel größeren Masse der Thatsachen dem Werke die Präcision und Uebersichtlichkeit zu erhalten, welche den früheren Auflagen so zahlreiche Freunde erworben hat.

Nachdem der Druck nun so weit vorgeschritten ist, daß der Vollendung des Ganzen in kurzer Frist entgegengesehen werden kann, haben wir uns entschlossen eine *Ausgabe in sechs Abtheilungen oder Halbbänden* zu veranstalten.

Die Abtheilungen des I. und III. Bandes erscheinen in nachstehender Reihenfolge im Laufe dieses Jahres:

Erster Band, erste Abtheilung (allgemeiner Theil) bearbeitet von Professor Dr. *Alexander Naumann* in Gießen, 21 Mark;

Dritter Band, erste Abtheilung (Metalle) bearbeitet von Dr. *S. M. Jörgensen,* Vorstand des chemischen Laboratoriums des Polytechnikums in Kopenhagen, 16 Mark;

Erster Band, zweite Abtheilung (Metalloïde) bearbeitet von Professor *H. Ritter* in Hiogo (Japan) und vom *Herausgeber*, 12 Mark.

Dritter Band, zweite Abtheilung (Metalle) bearbeitet von Dr. *S. M. Jörgensen*, Vorstand des chemischen Laboratoriums des Polytechnikums in Kopenhagen, 14 Mark.

Daran schließt sich:

Zweiter Band, erste und zweite Abtheilung, die noch unter der Presse sind.

Die in diesem Jahre zur Versendung gelangenden Abtheilungen können auch sofort vollständig bezogen werden.

Keine Nation hat ein Werk aufzuweisen, welches einen ebenso reichen Schatz chemischer Thatsachen und Quellenangaben bildet, als Gmelin's Handbuch der Chemie.
(Chem. techn. Repertorium.)

Eine Kritik über dieses *weltbekannte und jedem Chemiker unentbehrlich* gewordene Werk zu liefern, ist wohl ein müßiges Unternehmen, um so mehr, als es in der Reihe der chemischen Literatur schon in seinen früheren Ausgaben den *ersten Rang* behauptete, wenigstens ist uns kein Werk bekannt, welches die Praxis und Theorie der Chemie, wie diese sich aus den Arbeiten von tausenden Forschern aufgebaut hat, so gründlich bearbeitet, methodisch behandelt und sowohl in objectiver wie kritischer Weise darlegt, als dieses von Gmelin geschaffene Werk.
(Pharm. Centralhalle für Deutschland.)

. . . . . . Um bei keinem unserer Leser einem Zweifel darüber Raum zu geben, wie wir dies Werk betrachten, so fügen wir hinzu, daß die *ruhige, leidenschaftlose, nach allen Richtungen hin gerechte, klare und geistreiche Darstellungsweise* uns nicht bloß mit ungetheilter Anerkennung, sondern selbst mit Bewunderung erfüllt hat. (Pharmac. Vierteljahresschrift.)

Ein allgemeines Urtheil über das berühmte Werk Gmelin's abgeben, hieße etwas sehr Ueberflüssiges thun, da dasselbe von competenterer Seite bereits und in der günstigsten Weise gefällt ist. Es bleibt nur übrig, festzustellen, wie durch die neue Umarbeitung das Buch verändert ist und ob solche Aenderung nothwendig und gelungen erscheint. . . . . . Diese sechste Auflage aber hat ihren eigenthümlichen Werth weniger in dem Hinzukommen neuer Thatsachen, als in der gewissermaßen veränderten Beleuchtung, unter welcher das Gesammtgebiet überschaut werden soll.
(Archiv der Pharmacie.)

Physik und Chemie bilden das Alpha und Omega der Landwirthschaft. Wohl uns, daß die Wahrheit dieses Satzes gegenwärtig schon allgemein anerkannt ist und daß jeder intelligente Landwirth sich diese Wissenschaft, wenigstens die Grundprincipien derselben eigen zu machen sucht. . . . . . Der Praktiker braucht vor Allem Bücher, in denen er sicher die gewünschte Auskunft findet; ein derartiges Werk, in welchem wenigstens die Lösung einer chemischen Frage nicht vergebens gesucht werden wird, ist das obengenannte Handbuch. . . . . . *Man wird selten ein Werk finden, welches in einem verhältnißmäßig kleinen Raume eine so große Menge Stoff enthält, wie das vorliegende.* In Verbindung mit der schon früher erschienenen organischen Chemie desselben Verfassers bildet das „Handbuch der Chemie" eines der vorzüglichsten Werke der chemischen Literatur und verdient die größte Verbreitung in den Kreisen Aller, welche, sei es als Theoretiker, sei es als Praktiker eine so wichtige Wissenschaft studieren oder darin nachschlagen und Rath zu erholen wünschen.
(Wiener landwirthschaftl. Zeitung.)

Auch dies Werk giebt eine zusammenfassende Darstellung der Chemie, die Weiterführung des so berühmten, eine *zuverlässige chemische Quelle* bildenden Werkes von Gmelin.

In dieser neuen Bearbeitung soll durch den bewährten Herausgeber des organischen Theils des Werkes Gmelin's die gesammte Wissenschaft mit allen Einzelheiten, kurz und übersichtlich, wie dies nur in einem Handbuch möglich ist, aufgezeichnet werden. (Zeitschrift für Chemie.)

Die Aequivalentformeln Gmelin's sind verlassen und ist überall der atomistischen Auffassung Rechnung getragen; die Reihenfolge der Kapitel ist jedoch möglichst beibehalten. Diese neue Ausgabe zeichnet sich wie schon die früheren durch *gedrängte Darstellung, Vollständigkeit und sorgfältige Literaturangaben vor allen ähnlichen Werken* aus und ist daher bestens zu empfehlen.
(Dingler's polytechn. Journal.)

Das Handbuch von Gmelin hat sich schon längst den *Werth der Unentbehrlichkeit für jeden Chemiker* erworben, da es kein Sammelwerk giebt, was so vollständig alle Angaben leicht und faßlich wiedergegeben enthält, welche in irgend einer Weise auf Chemie Bezug haben. Es dient demnach als Nachschlagewerk bei allen wissenschaftlichen Untersuchungen, um sowohl die bisher erkannten Verbindungen und Elemente zu finden, wie namentlich möglichst vollständig die einschlagende Literatur in Notizen. (Archiv für Pharmacie.)

Von diesem altbekannten Werke ist eine neue Auflage — nunmehr die sechste — im Verlage von C. Winter in Heidelberg im Erscheinen begriffen. Da die Träger der besten Namen auf dem Gebiete der Chemie an der Redaction dieses Werkes mitwirken, so zeichnet sich dasselbe durch große Reichhaltigkeit und klare Darstellung

auf das rühmlichste vor andern ähnlichen Werken aus und bildet in Verbindung mit der organischen Chemie, welche von denselben Autoren bearbeitet in vierter Auflage vorliegt, eines der umfassendsten Werke auf dem chemischen Gebiete — *gleich ausgezeichnet als Lehr- und Nachschlagebuch.* (Neue freie Presse.)

Kaum giebt es einen Zweig der Naturwissenschaft, welcher seit wenigen Jahrzehnten Fortschritte in so riesigem Maße gemacht hat, wie die Chemie; es ist keine gewagte Behauptung, zu sagen, daß es nur sehr wenige Chemiker giebt, welche im Stande sind, alles Neue, was in den verschiedenen Zweigen der Wissenschaft geleistet wird, zu studiren. Ein Werk, welches gewissermaßen eine *vollständige Bibliographie des chemischen Wissens* giebt und gleichzeitig den Gegenstand *nach dem neusten Stande unserer Kenntnisse* behandelt, wird jedem Chemiker, jedem gebildeten Landwirthe ein willkommenes Buch sein. Ein solches Werk, allen Chemikern ein alter bewährter Freund aus den Tagen der Studienzeit, ist Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. Dasselbe liegt gegenwärtig in neuer und zwar in sechster Auflage vor uns, ein Umstand, der beredter als jede Kritik für das altbekannte Werk spricht und jede Empfehlung desselben eigentlich überflüssig macht. Es sollte in der Büchersammlung eines Jeden, der mit chemischen Dingen zu thun hat, vorhanden sein.

(Oesterreichisches Landwirthschaftliches Wochenblatt.)

. . . . . . Die Eigenthümlichkeit des Gmelin'schen Handbuches besteht darin, daß in ihm die *ganze Ernte aufgespeichert ist, welche seit den ältesten Zeiten auf dem Felde der chemischen Untersuchung* gewonnen worden. Alle Angaben der verschiedenen Forscher über Eigenschaften und Verhalten aller jemals untersuchten Stoffe finden wir hier nebeneinander aufgeführt und gelangen so auf Grund der größeren oder geringeren Uebereinstimmung zu einer richtigen Erkenntniß über die Sicherheit des Standpunktes der Wissenschaft, von welcher die gewöhnlichen Lehrbücher keine Ahnung geben. Wie der Verleger mittheilt hat Dr. Ure in London ausgerechnet, dass die 903 Seiten des ersten Bandes der vierten Auflage ebenso viele Thatsachen enthalten, wie ein anderes gleichartiges Werk über denselben Gegenstand von 3000 Seiten. *In keinem andern Handbuche finden wir eine so vollständige Angabe der Quellen, wie es denn überhaupt anerkannt ist, daß keine Wissenschaft ein Werk aufzuweisen hat, das sich ihm an die Seite stellen könnte.* (Zeitschr. f. Ingenieure.)

Wir glauben, daß es an der Zeit sein dürfte auf ein Werk aufmerksam zu machen, welches schon in seiner früheren Auflage *Epoche in der chemischen Literatur* gemacht hat, wir meinen das Gmelin'sche Handbuch der Chemie. . . . . In der That, *eine ganze große Bibliothek ist in diesem Werk nicht blos dem Namen der Bücher, sondern deren wesentlicher Substanz nach enthalten!*

(Augsburger Allgem. Zeitg.)

Gmelin's Handbuch der Chemie hat einen Weltruf, es ist ein bleibendes Denkmal ausdauernder Forschung und kritischer Sichtung einer Unzahl von Thatsachen und Theorien, den Ergebnissen der Arbeiten von Hunderten von Forschern. *Es gibt kein chemisches Werk, worin die gesammte wissenschaftliche Literatur so gründlich berücksichtigt, so treu berichtet und so zweckmäßig und methodisch behandelt ist.* (American Journal of Pharmacy.)

Kein Abschnitt das seiner Zeit unübertroffenen Handbuches von Gmelin bedurfte so sehr der Erneuerung, wie der allgemeine, die physikalische Chemie enthaltende erste Theil (ersten Bandes erste Abtheilung) . . . . . . Indem sich der Berichterstatter eine zusammenfassende Würdigung der ganzen ersten Abtheilung bis zum Erscheinen derselben vorbehält, glaubt er doch jetzt schon derselben das *günstigste Prognostikon* stellen und die Ueberzeugung aussprechen zu dürfen, daß Gmelin's Werk neu verjüngt aus solcher Bearbeitung hervorgehen wird. . . . . . Daß unter solchen Umständen ein neuer bis auf die letzte Zeit fortgeführter Gmelin, der den Chemikern Zeit und Mühe spart, und zugleich den *Grad von Verläßlichkeit giebt, den man an dem ganzen Werke gewohnt ist,* ein geradezu freudiges Ereigniß für die Laboratorien ist, glaube ich behaupten zu dürfen.

(Jenaer Literaturzeitung).

Die Bedeutung und den eminenten wissenschaftlichen Werth des jedem einigermaßen gebildeten Chemiker wohlbekannten Gmelin-Kraut'schen Handbuches des Breiteren auseinandersetzen wollen, hieße Eulen nach Athen tragen, — wir begnügen uns zu sagen, daß *keine Nation bis jetzt demselben ein ebenbürtiges Werk an die Seite zu setzen hat.* (Pharmac. Zeitschrift für Russland).

„Jeder, der sich mit Chemie beschäftigt, muß gegen den Verfasser mit dem größten Dank erfüllt sein für die *unschätzbare Bereicherung,* welche der Chemie in

dem Handbuche geworden ist. *Das Buch macht im Sinne des Worts eine ganze Bibliothek entbehrlich*, da es in der gedrängtesten Kürze und Vollständigkeit alle in der Journal-Literatur zerstreuten Thatsachen, welche den Körper der Wissenschaft ausmachen, systematisch geordnet enthält. *Der Fleiß, die Gewissenhaftigkeit, Sorgfalt und Geduld des Verfassers erregt die größte Bewunderung. Ich glaube nicht, daß eine andere Nation ein Werk aufzuweisen hat, das dem Gmelin'schen an die Seite gestellt werden kann*, oder einen Mann, der einen so großen Umfang von Kenntnissen in sich vereinigt und den Muth und die Kraft zu einer so kolossalen Arbeit in sich trägt. Das *größte Verdienst* hat sich Gmelin unstreitig dadurch erworben, *daß er bei widersprechenden Angaben durch eigene Versuche* überall berichtigend, verbessernd und erläuternd mit eingreift. Jeder, der sich nur flüchtig mit dem Buche bekannt macht, wird es nicht wieder aus den Händen geben."

(Aus einem Briefe **Justus v. Liebig's**)

„Aufrichtig freue ich mich, in der durch K. Kraut herausgegebenen sechsten Auflage von L. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie zusammen mit dem früher für es befolgten Plane auch Gmelin's erfolgreiches Streben wiederzufinden, *das Ganze der zur Zeit erlangten chemischen Kenntnisse in objectiver Weise darzulegen*; und in vollem Maße verspricht auch diese Erneuerung des Werkes, welches bereits in den vorausgegangenen Auflagen so viel genützt hat und den Chemikern ein *wahrhaft unentbehrliches Handbuch* geworden ist, Jedem, welcher von dem auf dem Gebiete der Chemie erlangten Wissen und allen dahin einschlagenden Einzelheiten Kenntniß zu nehmen hat, eine zuverlässige und bis zu der Publikation der betreffenden Abtheilung vollständige Auskunft zu gewähren."

(Aus einem Briefe des Herrn Geh. Hofraths **H. Kopp** in Heidelberg.)

Auf gleich günstige Weise haben sich die namhaftesten Chemiker, wie *Mitscherlich*, *Rammelsberg*, *Fuchs*, *Wöhler*, *Bunsen*, *Ure*, *Will*, *Fresenius*, *Duflos* u. A. ausgesprochen; die *Cavendish Society* hat eine von *Henry Watts* besorgte englische Uebersetzung des *anorganischen und organischen* Theils veranstaltet und es ist noch nicht leicht einem andern Werke solch' allgemeine Anerkennung der competentesten Fachgenossen zu Theil geworden.

Die **Organische Chemie** in fünf Bänden **mit** Supplementband oder neun Abtheilungen nebst **ausführlichem alphabetischem** Register ist jetzt in vierter Auflage vollständig erschienen und noch, soweit der dazu bestimmte Vorrath reicht, zum **ermässigten, aber widerruflichen Preis von 75 Mark** (statt 120 Mark 40 Pfg.) durch alle Buchhandlungen zu beziehen.

Unterzeichneter bestellt hiermit bei der Buchhandlung

....

***Gmelin-Kraut's anorganische Chemie** in drei Bänden.* Sechste *umgearbeitete Auflage.* Herausgegeben von Dr. *Karl Kraut*, Professor der Chemie an der polytechnischen Schule zu Hannover. *Ausgabe in sechs Abtheilungen.* **Heidelberg, Carl Winter's Universitätsbuchhandlung.**

Gmelin-Kraut's organische Chemie in fünf Bänden und Supplementband oder neun Abtheilungen mit vollständigem alphabetischem Register. *Vierte Auflage. Wohlfeile Ausgabe* für die Abonnenten auf die 6. Auflage der anorganischen Chemie (statt 120 M. 40 Pf.) für **75 Mark.**

Ort und Datum: **Namen und Adresse:**

....

C. F. Winter'sche Buchdruckerei.